

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-517505

(P2006-517505A)

(43) 公表日 平成18年7月27日(2006.7.27)

(51) Int. Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C 01 B 31/02 (2006.01)	C 01 B 31/02 1 0 1 F	4 D 0 1 9
B 01 D 39/06 (2006.01)	B 01 D 39/06	4 G 1 4 6

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 33 頁)

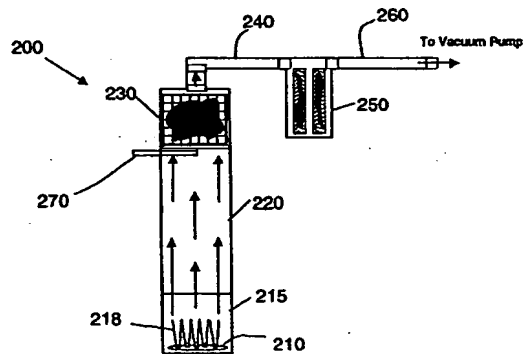
(21) 出願番号	特願2004-548282 (P2004-548282)	(71) 出願人	504068384
(86) (22) 出願日	平成15年7月3日(2003.7.3)		ナノシー, インク.
(85) 翻訳文提出日	平成17年2月24日(2005.2.24)		アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 O
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/021301		2090, ウェストウッド, サウスウエス
(87) 国際公開番号	W02004/039719		ト パーク 33番地
(87) 国際公開日	平成16年5月13日(2004.5.13)	(74) 代理人	100083932
(31) 優先権主張番号	60/393,494		弁理士 廣江 武典
(32) 優先日	平成14年7月3日(2002.7.3)	(74) 代理人	100121429
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 宇野 健一
		(74) 代理人	100129698
			弁理士 武川 隆宣
		(74) 代理人	100129676
			弁理士 ▲高▼荒 新一
		(74) 代理人	100130074
			弁理士 中村 繁元

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フラーレンの分離と精製

(57) 【要約】

フラーレンの加工方法は、懸濁すす粒子とフラーレン含有凝縮性気体とを有するガス流を発生させ、気体/固体分離法を用いて少なくとも一部の凝縮性気体を懸濁すす粒子から分離することからなる。凝縮性気体中の少なくとも一部のフラーレンは凝縮性気体の分離後に凝縮し、集めることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

懸濁すす粒子と気体状フラーレンを含有する凝縮性気体とからなるガス流を発生させる工程；および

気体／固体分離法を用いて懸濁すす粒子から少なくとも一部の凝縮性気体を分離する工程からなり、

該気体状フラーレンが分離前に凝縮しない、フラーレンの加工方法。

【請求項 2】

懸濁すす粒子と凝縮性気体のガス流が、燃焼、アークプラズマ放電、レーザーアブレーション、グラファイト燃焼および陰性イオン／脱離化学的イオン化からなる群から選択される方法を用いて得られる、請求項 1 記載の方法。

10

【請求項 3】

懸濁すす粒子と凝縮性気体のガス流が燃焼装置を用いて得られる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

分離方法が最適フラーレン安定性の条件下で行われる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

最適フラーレン安定性の条件が、ガス流に含まれるすす粒子または他の種によるフラーレンの消費が最小化される条件からなる、請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

気体／固体分離のタイムスケールがフラーレン消費のタイムスケールに対して小さい、請求項 5 記載の方法。

20

【請求項 7】

選択された揮発性よりも小さい揮発性を有するフラーレンが気体／固体分離法で懸濁すす粒子とともに分離される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 8】

ガス流が分離前の分離法の上流約 10 msec～約 10 sec の滞留時間を有する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 9】

ガス流が分離前の分離法の上流約 100 msec～約 2 sec の滞留時間を有する、請求項 1 記載の方法。

30

【請求項 10】

懸濁すす粒子から分離された部分の凝縮性気体が、選択されたフラーレン種中で他のフラーレン種中よりも高い程度まで増大する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 11】

気体／固体分離法が、懸濁すすに関して高いパーセントの流出流と懸濁すすに関して低いパーセントの流出流を作る濃縮器である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 12】

すす粒子からの少なくとも一部の凝縮性気体の分離が約 1100℃未満の温度で達成される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 13】

すす粒子からの少なくとも一部の凝縮性気体の分離が約 300℃～約 2000℃の範囲の温度で達成される、請求項 1 記載の方法。

40

【請求項 14】

すす粒子からの少なくとも一部の凝縮性気体の分離が約 300℃～約 900℃の範囲の温度で達成される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 15】

さらに、凝縮性気体の分離後の凝縮性気体中の少なくとも一部のフラーレンを凝縮することからなる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 16】

凝縮されたフラーレンが懸濁粒子として発生する、請求項 15 記載の方法。

50

【請求項 17】

フラーレンが、懸濁種粒子を含むガス流中で、不均一核形成および／または均一核形成により凝縮する、請求項 16 記載の方法。

【請求項 18】

粒子の核形成および／または成長が音波法、イオン化法または放射活性法により促進される、請求項 15 記載の方法。

【請求項 19】

種粒子がすすからなる、請求項 17 記載の方法。

【請求項 20】

さらに、凝縮フラーレンを分離法で集めることからなる、請求項 15 記載の方法。

10

【請求項 21】

分離法が気体／固体分離法からなる、請求項 20 記載の方法。

【請求項 22】

気体／固体分離法が、濾過、電気集塵、静電分離、熱泳動および慣性分離からなる群から選ばれる、請求項 1 または 21 記載の方法。

【請求項 23】

ろ過が、シーブろ過、繊維ろ過および充填床ろ過からなる群から選ばれる、請求項 22 記載の方法。

【請求項 24】

採取がフラーレンを表面上で凝縮させることからなる、請求項 20 記載の方法。

20

【請求項 25】

気体／固体分離装置の下流に形成した粒子の平均サイズが $0.1 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲にある、請求項 16 記載の方法。

【請求項 26】

気体／固体分離装置の下流に形成した粒子の平均サイズが $10 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲にある、請求項 16 記載の方法。

【請求項 27】

ガス流の速度が、ガス流の採取部位までの移動中にフラーレンの表面への損失を最小化するように選択された速度に維持される、請求項 20 記載の方法。

【請求項 28】

30

希釈気体がガス流に添加される、請求項 1 または 15 記載の方法。

【請求項 29】

凝縮工程が第一の選択フラーレン種または一連のフラーレン種を凝縮することからなる、請求項 15 記載の方法。

【請求項 30】

さらに、第一の凝縮フラーレン種または一連のフラーレン種を分離法で集めることからなる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 31】

分離法が気体／固体分離法である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 32】

40

第一の選択されたフラーレン種または一連のフラーレン種の凝縮後にさらに第二の選択されたフラーレン種または一連のフラーレン種を凝縮することからなる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 33】

さらに、凝縮された第二のフラーレン種または一連のフラーレン種を次の分離法で集めることからなる、請求項 32 記載の方法。

【請求項 34】

分離法が気体／固体分離法である、請求項 33 記載の方法。

【請求項 35】

ガス流の温度が約マイナス $250^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$ の範囲にある、請求項 15 記載の方法。

50

【請求項 36】

ガス流の温度が約 100℃～800℃の範囲にある、請求項 15 記載の方法。

【請求項 37】

さらなるフラーレン形成をガス流中で促進するように気体／固体分離法の下流の反応領域で条件が保持される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 38】

第二の気体／固体分離法が反応領域でのフラーレンの形成後に実施され、さらなるフラーレン形成の副産物として形成された少なくとも懸濁すすを分離する、請求項 37 記載の方法。

【請求項 39】

気体／固体分離法の下流の温度が約 500℃～2200℃に維持される、請求項 37 記載の方法。

10

【請求項 40】

気体／固体分離法の下流の温度が約 900℃～1700℃に維持される、請求項 37 記載の方法。

【請求項 41】

非フラーレン凝縮性種の凝縮と採取がフラーレン種の採取後に達成される、請求項 20 記載の方法。

【請求項 42】

非フラーレン種が多環式芳香族炭化水素からなる、請求項 41 記載の方法。

20

【請求項 43】

さらに、第二の気体／固体分離法後に凝縮性気体から少なくとも一部のフラーレンを凝縮し；そして

凝縮されたフラーレンを分離法で集めることからなる、請求項 38 記載の方法。

【請求項 44】

気体／固体分離装置が定常モードで操作される、請求項 1 または 20 記載の方法。

【請求項 45】

気体／固体分離装置が非定常モードで操作される、請求項 1 または 20 記載の方法。

【請求項 46】

集められた凝縮フラーレン中のすすおよび他の凝縮性物に対するフラーレンの重量パーセントは約 70%～100%の範囲にある、請求項 15、30、32 または 37 記載の方法。

30

【請求項 47】

採取された凝縮フラーレンが、ガス流からの懸濁すすの分離前のガス流のフラーレン含量に比べてフラーレンに富む、請求項 20 記載の方法。

【請求項 48】

集められた凝縮フラーレンが約 10 重量%～約 70 重量%のフラーレンを含む、請求項 15 記載の方法。

【請求項 49】

ガス流の温度が、伝導冷却表面、および／または不活性気体、および／または相変化による熱吸収の利用により調節される、請求項 1 または 15 記載の方法。

40

【請求項 50】

気体／固体分離法での滞留時間が不活性気体を添加することにより調節される、請求項 1 または 20 記載の方法。

【請求項 51】

フラーレンを作り、かつ懸濁すす粒子とフラーレン含有凝縮性気体とからなる流出ガスを発生するのに効果的な条件下で炭素含有燃料を燃焼させる工程；および

気体／固体分離法を用いて懸濁すす粒子から少なくとも一部の凝縮性気体を分離する工程からなる、フラーレンの加工方法。

【請求項 52】

50

すす粒子からの少なくとも一部の凝縮性気体の分離が約 1100℃ よりも低い温度で達成される、請求項 51 記載の方法。

【請求項 53】

すす粒子からの少なくとも一部の凝縮性気体の分離が約 300℃ ～ 約 900℃ の範囲の温度で達成される、請求項 51 記載の方法。

【請求項 54】

気体／固体分離が最適フラーレン安定性の条件下で行われる、請求項 51 記載の方法。

【請求項 55】

最適フラーレン安定性の条件が、ガス流に含まれるすす粒子または他の種によるフラーレンの消費が最小化される条件からなる、請求項 54 記載の方法。

10

【請求項 56】

気体／固体分離のタイムスケールがフラーレン消費または埋め込みのタイムスケールに対して小さい、請求項 55 記載の方法。

【請求項 57】

ガス流が、分離前の分離法の上流約 10 msec ～ 約 10 sec の滞留時間を有する、請求項 51 記載の方法。

【請求項 58】

ガス流が、分離前の分離法の上流約 100 msec ～ 約 2 sec の滞留時間を有する、請求項 51 記載の方法。

【請求項 59】

20

気体／固体分離法が、懸濁すすに関して高いパーセントの流出流と懸濁すすに関して低いパーセントの流出流を作る濃縮器である、請求項 51 記載の方法。

【請求項 60】

気体／固体分離法が、濾過、電気集塵、静電分離および慣性分離からなる群から選ばれる、請求項 51 記載の方法。

【請求項 61】

ろ過が、シーブろ過、繊維ろ過および充填床ろ過からなる群から選ばれる、請求項 60 記載の方法。

【請求項 62】

ろ過がセラミック粒子フィルターを用いて達成される、請求項 60 記載の方法。

30

【請求項 63】

セラミック粒子フィルターが、集められたすすを除去するためにフィルターの熱的再生を促進する触媒を含有する、請求項 62 記載の方法。

【請求項 64】

セラミック粒子フィルターが、コーディエライト、炭化ケイ素、アルミナおよびアルミナ／シリカ複合物からなる群から選択される、請求項 63 記載の方法。

【請求項 65】

触媒が金属である、請求項 63 記載の方法。

【請求項 66】

気体／固体分離が、0.1 μm ～ 100 μm の範囲にある平均粒度を有するすす粒子を提供するように選択された時間と位置で行われる、請求項 51 記載の方法。

40

【請求項 67】

気体／固体分離が、0.1 μm ～ 100 μm の範囲にある平均有効細孔度を有するフィルター上に採取可能なすす粒子を提供するように選択された時間と位置で行われる、請求項 51 記載の方法。

【請求項 68】

さらに、懸濁すすからの凝縮性気体の分離後に凝縮性気体中の少なくとも一部のフラーレンを凝縮することからなる、請求項 51 記載の方法。

【請求項 69】

69. 凝縮フラーレンが懸濁粒子として発生する、請求項 68 記載の方法。

50

【請求項 7 0】

フラーレンが、懸濁種粒子を含むガス流中で、不均一核形成および／または均一核形成により凝縮する、請求項 6 9 記載の方法。

【請求項 7 1】

該種子粒子がすすからなる、請求項 7 0 記載の方法。

【請求項 7 2】

さらに、凝縮フラーレンを分離法で集めることからなる、請求項 6 8 記載の方法。

【請求項 7 3】

集められた凝縮フラーレン中のすすおよび他の凝縮性物に対してフラーレンの重量パーセントは約 7 0 % ～ 1 0 0 % の範囲にある、請求項 7 2 記載の方法。

10

【請求項 7 4】

採取された凝縮フラーレンが、ガス流からの懸濁すすの分離前のガス流のフラーレン含量に比べてフラーレンに富む、請求項 7 2 記載の方法。

【請求項 7 5】

集められた凝縮フラーレンが、約 1 0 重量% ～ 約 7 0 重量% のフラーレンを含む、請求項 7 2 記載の方法。

【請求項 7 6】

気体固体分離装置の下流に形成された粒子の平均サイズが $0.1 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲にある、請求項 6 9 記載の方法。

【請求項 7 7】

気体固体分離装置の下流に形成された粒子の平均サイズが $10 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲にある、請求項 6 9 記載の方法。

20

【請求項 7 8】

分離プロセスが気体／固体分離法である、請求項 7 2 記載の方法。

【請求項 7 9】

気体／固体分離法が、濾過、電気集塵、慣性分離および静電分離からなる群から選ばれる、請求項 7 8 記載の方法。

【請求項 8 0】

ろ過が、シーブろ過、繊維ろ過および充填床ろ過からなる群から選ばれる、請求項 7 9 記載の方法。

30

【請求項 8 1】

ガス流が、ガス流からのフラーレンの凝縮を促進するために核形成部を有する、請求項 6 8 記載の方法。

【請求項 8 2】

核形成部が、すす粒子、または約 $0.01 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲の粒度を有する他の懸濁粒子からなる、請求項 8 1 記載の方法。

【請求項 8 3】

さらに、懸濁すすからの凝縮性気体の分離後に凝縮性気体中の少なくとも一部の非フラーレン種を凝縮し；そして

凝縮非フラーレン種を分離操作で集めることからなる、請求項 5 1 記載の方法。

40

【請求項 8 4】

凝縮が約マイナス $250^{\circ}\text{C} \sim$ 約 600°C の範囲の温度で実施される、請求項 8 3 記載の方法。

【請求項 8 5】

温度が、伝導冷却表面、および／または不活性気体、および／または相変化による熱吸収の利用により調節される、請求項 5 1 または 6 8 記載の方法。

【請求項 8 6】

気体／固体分離法における滞留時間が不活性気体の添加により調節される、請求項 5 1 または 6 8 記載の方法。

【請求項 8 7】

50

集められた凝縮フラレーンが多環式芳香族炭化水素（PAH）を実質的に含まない、請求項 20 または 72 記載の方法。

【請求項 88】

集められた凝縮フラレーンがすすを実質的に含まない、請求項 20 または 72 記載の方法。

【請求項 89】

凝縮性気体の多環式芳香族炭化水素（PAH）含量が PAH とすす粒子を反応させることにより減少した、請求項 87 記載の方法。

【請求項 90】

さらに、流出ガスの凝縮性気体からのすすの分離中または分離後に、酸化種を、集められたすすの酸化を可能とする温度で気体／固体分離法に導入する工程からなる、請求項 1 または 51 記載の方法。

10

【請求項 91】

フラレーンを作り、かつ懸濁すす粒子とフラレーン含有凝縮性気体とからなる流出ガスを発生させるのに効果的な条件下で炭素含有燃料を火炎中で燃焼させる工程；

気体／固体分離法を用いて懸濁すす粒子から凝縮性気体を分離してすす含量の低下した凝縮性気体を得る工程；および

フラレーンからなる凝縮性気体をフラレーンのさらなる処理または反応が行われる次の位置に導入する工程からなる、フラレーンの加工方法。

【請求項 92】

フラレーンを含有する凝縮性気体を凝縮して少なくとも一部のフラレーンを懸濁粒子として凝縮性気体中に提供し、懸濁粒子をその後の位置に導入する、請求項 91 記載の方法。

20

【請求項 93】

フラレーンを含有する凝縮性気体が気体状フラレーンからなり、気体フラレーンがその後の位置に導入する、請求項 91 記載の方法。

【請求項 94】

懸濁すす粒子とフラレーン含有凝縮性気体とからなる気体流出物を発生することのできる気体流出物源；

気体状流出物を第一の分離点に向ける入り口；

第一の分離点に位置する第一の気体／固体分離装置；

第一の分離点からの気体流出物を第一の採取点に向ける出口導管；

第一の採取点に位置する採取装置；および

気体状流出物の温度を調節するための温度調節からなる、フラレーンの加工装置。

30

【請求項 95】

温度調節が、伝導冷却表面および／または不活性気体および／または相変化による熱吸収の使用からなる、請求項 94 記載の装置。

【請求項 96】

装置が複数の気体／固体分離装置および／または気体／固体採取装置からなる、請求項 94 記載の装置。

【請求項 97】

分離装置が、フィルター、電気集塵器、静電分離器および慣性分離器からなる群から選ばれる、請求項 94 記載の装置。

40

【請求項 98】

フィルターがシープフィルターからなる、請求項 97 記載の装置。

【請求項 99】

フィルターが高温アルミナビーズからなる、請求項 97 記載の装置。

【請求項 100】

装置が複数の採取装置からなる、請求項 94 記載の装置。

【請求項 101】

採取装置が凝縮用表面からなる、請求項 94 記載の装置。

50

【請求項 102】

採取装置が、フィルター、電気集塵器、静電分離器および慣性分離器からなる群から選ばれる請求項 94 記載の装置。

【請求項 103】

さらに、それぞれが入口導管と流れの連通のある第一および第二の気体／固体分離装置；
入口導管からの気体を第一または第二の気体／固体分離装置に向ける手段；および
第一および第二の気体／固体分離装置からの気体流出物をそれぞれ向ける第一および第二の出口からなる、請求項 94 記載の装置。

【請求項 104】

さらに、材料を第一の気体／固体分離装置に導入するための第一の入口；および
材料を第二の気体／固体分離装置に導入するための第二の入口を有する、請求項 103 記載の装置。

【請求項 105】

気体状流出物源からの、懸濁すす粒子と凝縮性気体からなる気体流出物を発生させ、第一の採取点に向ける手段；

第一の固体を気体状流出物から第一の採取点で分離する手段；

第一の採取点からのガス流を第二の採取点に向ける手段；

気体状流出物からの第二の固体を第二の採取点で分離する手段；および

気体状流出物の温度を調節する温度調節手段からなる、フラーレンの加工装置。

【請求項 106】

キャリアーガスからのすす分離とフィルター上へのすす採取中またはその後に、フィルターを、集められたすすを酸化する温度で酸化種と接触させることからなる、フィルターを有する気体／固体分離装置の洗浄方法。

【請求項 107】

フィルターが充填床フィルターである、請求項 106 記載の方法。

【請求項 108】

フィルターがセラミック粒子フィルターである、請求項 106 記載の方法。

【請求項 109】

フィルターが高温アルミナ粒子からなる、請求項 106 記載の方法。

【請求項 110】

酸化種が空気からなる、請求項 106 記載の方法。

【請求項 111】

不活性気体を熱的再生の流出ガスに加えて、熱的再生の下流で集められたフラーレンの反応が起こらないように温度を十分に下げる、請求項 106 記載の方法。

【請求項 112】

熱的再生の流出ガスがバイパスされ、反応が起こらないように下流で集められたフラーレンと接触しない、請求項 106 記載の方法。

【請求項 113】

フィルターがすす酸化用の触媒を有する、請求項 106 記載の方法。

【請求項 114】

すすの酸化がキャリアーガスからのすす分離と同時に起こる、請求項 106 記載の方法。

【請求項 115】

酸化種がすすフィルターに、またはその直前に導入される、請求項 114 記載の方法。

【請求項 116】

懸濁すす粒子と気体状フラーレンを含有する凝縮性気体とからなるガス流を発生させ；

フィルターを用いて懸濁粒子から少なくとも一部の凝縮性気体を分離し；

フィルター上の凝縮性気体からすすの分離と採取の間またはその後に、フィルターを、採取すすを酸化する温度で酸化種と接触させ；そして

すすフィルターの下流の凝縮性気体からフラーレンを凝縮し、集めることかなる、すすからのフラーレンの回収方法。

10

20

30

40

50

【請求項 117】

懸濁すす粒子と気体状フラーレンを含有する凝縮性気体とからなるガス流を発生させる工程；

少なくとも一部の凝縮性気体を凝縮する工程；

採取位置ですすと凝縮された凝縮性気体を集める工程；

集められたすすと凝縮された凝縮性気体を加熱して少なくともフラーレン種を昇華する工程；そして

昇華フラーレン種を凝縮することかなる、フラーレンの加工方法。

【請求項 118】

すすと凝縮された凝縮性気体がフィルター上に集められ、加熱不活性気体を用いて昇華させられる、請求項 117 記載の方法。

10

【請求項 119】

すすと凝縮された凝縮性気体が、非すす条件下で操作される燃焼装置で昇華させられる、請求項 117 記載の方法。

【請求項 120】

懸濁すす粒子と気体状フラーレンを含有する凝縮性気体とからなるガス流を発生させる工程；

気体／固体分離法を用いて懸濁すす粒子から少なくとも一部の凝縮性気体を分離する工程；

すすからの少なくとも一部の凝縮性気体の分離後、フラーレンの少なくとも一部を凝縮性気体中に凝縮する工程；および

20

凝縮性フラーレンを集める工程からなる、フラーレンの加工方法

【請求項 121】

さらに、集められたフラーレンを加熱して少なくともフラーレン種を昇華させ；そして昇華させられたフラーレン種を凝縮することかなる、請求項 120 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願

本発明は、参照によりここに編入される米国特許出願第 60 / 393, 494 号の合衆国法典第 35 巻の 119 (e) における優先権を請求する。

30

【0002】

発明の分野

本発明はフラーレンの分離と精製に関する。特に、フラーレン生成法に連結させた製法における、フラーレンの無溶媒の分離精製法に関する。

【背景技術】

【0003】

フラーレンは炭素を含む五角形と六角形からなる密閉かご炭素分子である。1985 年の K r o t o らによるバックミンスターフラーレン (B u c k m i n s t e r f u l l e r e n e)、C₆₀の球状炭素同素体の発見 (「C₆₀バックミンスターフラーレン」； N a t u r e 318:162 (1985 年 11 月)) は、フラーレンの性質と特徴の理解に向けられた多くの活動、特にそれらの合成化学における使用、電子受容体、ラジカルスカベンジャー、非直線の光学的リミターとしての使用および多くの他の用途での使用を促進した。この研究および開発は、大量の純粋な物質を得ることが困難なことが障害となっていた。

40

【0004】

現在まで、フラーレンはレーザーを用いてグラファイトを除去するか、グラファイトを炉中で燃焼させるか、または不活性雰囲気下で二つのグラファイト電極間にアークを作ることにより合成されている。フラーレンを合成するために適用される他の方法として、陰性イオン／脱離化学イオン化とフラーレン形成燃料の燃焼がある。現在、燃焼は大量生産

50

に用いられる唯一の方法である。各方法において、すす、他の不溶性凝縮物、 C_{60} 、 C_{70} 以上およびそれ以下のフラレーン、および多環式芳香族炭化水素 (PAH) のいろいろな量の混合物からなる凝縮性物質が集められ、ここでフラレーン総量分は一般的には採取された全物質の 5~15% であり、すすが残りの全物質の 80~95% である。

【0005】

フラレーンを精製するために最も普通に用いられる操作ではかなりの量の有機溶媒を用いる。溶媒は、まず不溶性すすおよび他の不溶性凝縮物質からフラレーン混合物を抽出するために用いられ、次に個々のフラレーンを精製分離するために用いられる。一般的には、凝縮物の異なる構成成分をろ過またはそれ以外の技術により採取し、その可溶性成分を音波処理などの高エネルギー入力抽出か、またはトルエン等の有機成分を用いるソックスレー抽出により抽出する。次に、この抽出溶液は一般的になる過により粒状物を除去し、次に、フラレーンを可溶性不純物 (多環式芳香族炭化水素 (PAH) および脂肪族種) からならびに個々のフラレーン種を他のフラレーン種から分離する高速液体クロマトグラフィ (HPLC) により精製する。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記方法は多くの欠点を有する。有機溶媒は高価で、危険な廃棄物として処理されなければならない。HPLC も装置と固定相材料の高い費用のため割高であり、長時間を必要とする。さらに、分離段階での凝縮物の取り扱い、すす粒子の非常に小さい粒度 (一般的にはミクロン (μm) 範囲以下) のために大きなスケールでは困難になることがあり、液体中のすす粒子の分離は、この大きさの範囲の粒子に対しては困難で、非能率的である。

20

【0007】

アーク法のフラレーン抽出物からフラレーンを精製する方法として、昇華も理論的に示されており (Dresselhaus et al., "Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes," Academic Press, San Diego, p. 118)、低純度フラレーンから高純度グレード (例えば、99% C_{60} から 99.9%) を得るために用いられている。示された昇華方法は、集められた粒状物または凝縮物、または集められたフラレーンに富む生成物に対して操作され、低圧での加熱 (通常、500~1000℃) によるエネルギー付加により非フラレーン凝縮物からフラレーンに解離させることによりフラレーンを精製する。蒸発したフラレーンは次に表面上で凝縮する。昇華を用いる場合、フラレーンを凝縮物から解離させるためにエネルギーが必要であり、材料の取り扱い費用がかかり、溶媒抽出法の回収に比較してフラレーンの不可逆性損失 (一般的には 20%) が起こる。

30

【0008】

フラレーンは一般的には、凝縮物の集められたすす粒子中に埋め込まれた状態で見ついている (Dresselhaus et al., "Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes," Academic Press, San Diego, p. 111)。透過電子顕微鏡写真により、フラレーン構造物は火炎から集められたすす粒子の周囲またはすす粒子内に存在することが示されている (Goel et al., "Combustion Synthesis of Fullerenes and Fullerene Nanostructures" Carbon 40:177 (2002))。形成および採取プロセスのどの段階でフラレーンのすす粒子への埋め込みが起こるのかは不明である。

40

【0009】

レーザーアブレーション (laser ablation) により、すすおよびすすの前駆粒子から、フラレーンを作るのには未知の製法により作られた微量のフラレーンを遊離させることができる (Reilly et al., "Fullerene Evolution in Flame-Generated Soot," J. Am. Chem. Soc., 112:11596 (2000))。この所見は、凝縮相上の、すなわち固体粒子内および粒子上におけるフラレーンの形成に合致する。Baumらは "Fullerene Ions and Their Relation to PAH and Soot in Low-Pressure Hydrocarbon Flames" (Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 96:841 (1992)) において、フラレーンは凝縮層に生成する

50

ことを主張している。凝縮層中でのフラーレンの形成により、どのようにしてフラーレンが固体粒子中に埋め込まれて見出されるかを説明できよう。

【0010】

フラーレン生成法中で、おそらく化学反応も含めた動力学的に展開されるプロセスでフラーレンがすすにより消費される証拠も存在する (Grieco et al. in "Fullerene in Combustion-Generated Soot," Carbon 38:597 (2000))。

【0011】

H o m a n n は非すすまたは低すす火炎中の微量フラーレンの分光分析その場火炎観察を記載している (Gehardt et al., "Polyhedral Carbon Ions in Hydrocarbon Flames," Chem. Phys. Lett. 137:306 (1987))。大量のすすを作るフラーレンを作るために一般的に用いられる火炎条件と異なり、これらの火炎にはすすがほとんどないか、まったくないが、他の固体粒状物が存在しているために、G e h a r d t らの記載では、フラーレンのかなりな量の一部が、フラーレンがすすに埋め込まれる前の形成プロセス中に気体状分子として存在するのかどうかは明らかではない。

10

【0012】

フラーレンの燃焼合成に関する文献は、フラーレンが火炎中でそれらが会合するすすとともに採取されること、およびフラーレンは採取プロセス後の工程ですすから分離しなければならないことを教示している (Howard et al., Nature 352:139 (1991); Howard et al., J. Phys. Chem. 96:6657 (1992); McKinnon et al., Combustion and Flame 88:102 (1992); Richter et al., J. Chimie Physique 92:1272 (1995))。

20

【0013】

要約すると、フラーレンが凝縮相で形成されるため固体粒子内に埋め込まれて存在するのか、またはフラーレンが気相で形成されてから、すす粒子または凝集物により消費され、および／またはそれらすす粒子または凝集物の内部に埋め込まれるのかについて知られていない。現在の技術の方法は、埋め込まれたフラーレンを遊離させるために、溶媒抽出、昇華または他の形成後法工程でのエネルギー付加を伴うものである。

【0014】

フラーレンの分離精製のさらに低費用でさらに効果的な方法が望まれている。

【課題を解決するための手段】

【0015】

発明の要約

本発明の一つ以上の特徴は、固体粒子と凝縮性不純物からのフラーレンの分離・精製方法と装置を提供し、分離に関連する費用の顕著な低減化を提供する。本発明の一つ以上の特徴によれば、多様な異なるフラーレンがさらに互いに分離される。溶媒の使用やH P C L等の高価な技術が避けられ、フラーレンのさらに高いフラクションが回収可能である。さらに、取扱時間や凝縮物の取り扱いの複雑性が低減され、付加的なエネルギーや処理工程を必要とせずにフラーレンを凝縮物から分離する。

30

【0016】

本発明は、認知できる量のフラーレンが火炎生成法で、火炎のある場所に遊離した気体状分子として存在し、ある状態で遊離気体状分子として維持できるという発見に基づくものである。気体流出物に作用し、気体流出物の物理的条件を適当な採取装置と連結して調整する分離精製法を用いることにより、生成法でフラーレンが固体すす粒子および凝縮性気体不純物から分離、精製される。フラーレンは分離法前で採取が望ましくなるまで気体状分子として維持されるようにその物理的状态が調節される。

40

【0017】

本発明は、ある条件下で、実質的量のフラーレンが、一般的なフラーレン生成法の気体状流出物中に懸濁した固体粒子とは独立して存在し、固体状および／または凝縮物質との反応によるフラーレンの消費が気体状流出物中で適当に調節されてもよいとの発見を用いたフラーレンの分離精製を提供し、フラーレンの形成および分離／精製手段を提供する。さらに、本発明は気体／固体相の変化を起こさせ、ある場合に実質的に精製されたフラー

50

レン粒子が形成され、公知の粒子採取装置によりそれらの採取が便利よく達成できるように、分離用装置からの流出物の調節を可能にする。さらに、本発明により、フラーレンの不可逆性損失を減少させ、および／またはすすの実質的な不存在下でフラーレンの形成を促進させ、ならびに気相に懸濁したすす（a）、フィルター、電場または磁場、またはそれ以外のタイプのトラップまたは他の手段により、高温で採取および保持または閉じ込められたすす（b）、または（a）および（b）の両方のすすから、燃焼およびありうる他のフラーレン生成法からのフラーレンの収率を高められる。具体的な場合、収率は2倍以上まで向上する。

【0018】

本発明の一特徴において、フラーレンは、懸濁すす粒子と凝縮性気体とを含むガス流を発生させ、気体／固体分離法を用いて、懸濁すす粒子から少なくとも一部の凝縮性気体を分離することにより加工される。凝縮性気体として気体状フラーレンが挙げられる。凝縮性気体中の少なくとも一部のフラーレンは、すすからの少なくとも一部の凝縮性気体の分離後に凝縮され、凝縮フラーレンを集める。

10

【0019】

本発明のもう一つの特徴において、フラーレンを作り、懸濁すす粒子と凝縮性気体（凝縮性気体としてフラーレンを含んでいる）を含む流出ガスを発生するのに効果的な条件下に炭素含有燃料を燃焼させ、気体／固体粒子法を用いて、懸濁すす粒子から少なくとも一部の凝縮性気体を分離することによりフラーレンを加工する。

【0020】

一つ以上の実施態様において、凝縮性気体中の少なくとも一部のフラーレンは、すすからの少なくとも一部の凝縮性気体の分離後に凝縮され、凝縮フラーレンを集める。

20

【0021】

本発明のさらにもう一つの特徴において、フラーレンを製造し、懸濁すす粒子と凝縮性気体（凝縮性気体としてフラーレンを含んでいる）を含む流出ガスを発生するのに効果的な条件下に炭素含有燃料を火炎中で燃焼させ、気体／固体粒子法を用いて、懸濁すす粒子から凝縮性気体を分離し、すす含量が減少した凝縮性気体を得て、フラーレンを含有する凝縮性気体をその次の場所に導入してフラーレンのさらなる処理と反応を行うフラーレンの加工方法が提供される。

【0022】

本発明のもう一つの特徴において、フラーレンの処理装置は、懸濁すす粒子と凝縮性気体（凝縮性気体としてフラーレンを含んでいる）を含む気体流出物を発生することのできる気体流出物源、気体状流出物を第一分離点に向ける入口導管、第一分離点に位置する第一の気体／固体分離装置、第一の分離点からの気体流出物を第一の採取点に向かわせる出口導管、第一採取点に位置する採取装置、および気体状流出物の温度を調節する温度調節器からなる。

30

【0023】

本発明のもう一つの特徴は、フィルターを含む気体／固体分離装置の洗浄方法を提供する。本方法は、キャリアガスからのすすの分離とフィルター上へのすすの採取中またはその後には採取すすを酸化させる温度でフィルターを酸化種に接触させることからなる。

40

【0024】

本発明はすすからのフラーレンの回収法も提供する。本方法は、懸濁すす粒子と凝縮性気体（凝縮性気体として気体状フラーレンを含んでいる）とを含むガス流を発生させ、フィルターを用いて懸濁すす粒子から少なくとも一部の凝縮性気体を分離し、凝縮性気体からのすすのフィルター上への分離と採取中、またはその後には採取すすを酸化させる温度でフィルターを酸化種に接触させ、すすフィルターから下流の凝縮性気体からのフラーレンを凝縮し、採取することからなる。

【0025】

本発明のさらに別の特徴において、懸濁すす粒子と凝縮性気体（凝縮性気体として気体状フラーレンを含んでいる）とを含むガス流を発生させる工程、少なくとも一部の凝縮性

50

気体を凝縮させる工程、すすおよび凝縮した凝縮性気体を採取位置で採取する工程、採取されたすすおよび凝縮された凝縮性気体を加熱して少なくともフラーレン種を昇華する工程および昇華したフラーレン種を凝縮する工程からなるフラーレンの加工方法が提供される。

【0026】

ここで用いる「フラーレン」とは、回転楕円形～楕円形、細長い、および他の形の範囲にある形で、単一壁のみならず、積まれるか平行層からなる多壁かご等の C_{60} や C_{70} および $C_{20} \sim C_{84}$ 、 C_{90} の分子量範囲の類似の分子等の密閉かご炭素分子を言う。ここで用いられるフラーレンとして、 $C_{60}O_n$ 、 $C_{60}(OH)_n$ 等の化学官能基や金属含有基を有する密閉かご炭素分子や、金属または他の原子をかご内に有する内面体構造物も挙げられる。

10

【0027】

「気体状フラーレン」または「気相フラーレン」などの言及は所与の温度、圧力（および他の変数）の条件下で蒸気相にあるフラーレンを言う。気体状フラーレンの組成は所与の条件とともに変化するので、気体状フラーレンは全フラーレンの部分集合を包含している可能性がある。

【0028】

ここで用いられる「すす」との用語は主に炭素を含有するが、すすを形成する材料の組成により水素、酸素および他の元素も含む固体粒状炭素材料である。燃焼発生すすは顕著な量の水素と幾分か酸素ならびに炎中に存在する少量の他の元素を含有する。炭素の蒸発またはフラーレン合成法で作られたすすは少量の酸素と水素、ならびに炭素源材料の純度

20

に依存する多様な量の他の元素を含有している可能性がある。すす構造物は、形成条件により平面または湾曲している可能性のある多環式芳香族炭素の層から主になり、それぞれの形のいくつかは多様な量で存在している可能性がある。層は生成法の初期の無定形構造から、高温での滞留時間が増加するとともに徐々に結晶様構造（黒鉛（平面層）、フラーレン（湾曲層）、またはその両方）までの多様な範囲の相互配列を示す。すす構造物は、官能基等の少ない量の脂肪族炭素および多環式芳香族材料中や長鎖炭化水素中の架橋も包含している可能性がある。すす粒子は一次粒子または小球と呼ばれるほぼ球状単位の凝結体または凝集体である。一凝結物あたりの小球の数は1と小さくても、100以上と大きくてもよく、凝結物の形は、形成条件に基づき、小球の単一鎖から分鎖および葡萄状クラスターの範囲にあってよい。ここで用いられるすすは、複数の巣状か平行な層または壁を有する密閉かごおよび開放かごであり、それらの形はすべての方向で似た大きさの玉ねぎ状のナノ粒子や長さ／半径比が5以上である細長い構造の円柱形ナノチューブ等の球形～細長い形の範囲にある。ナノとの接頭語はナノメートル範囲の大きさを意味する。

20

30

【0029】

ここで用いられる「凝縮物質」との用語はすすおよびそれと物理的に凝縮された他の種を意味する。すすと物理的に凝縮された種の分子量または揮発性の範囲は問題になっている種の飽和レベルに依存する。例えば、400℃、1気圧において、すすと物理的に凝縮する種はほとんど全てのフラーレンおよびそれよりも大きい多環式芳香族炭化水素（PAH）を含むだろう。すすを集めて、一般的なフラーレン形成温度および圧力で保持されると、多環式芳香族炭化水素および C_{60} 、 C_{70} 、 C_{84} 等のフラーレンおよび同様な分子は、一般的にはすすと物理的に凝縮しないが、多層のナノ構造物は凝縮する。室温では、すすと凝縮する種として、PAH、一部の脂肪族化合物および一部の水が挙げられる。

40

【0030】

ここで用いられる「気体流出物」または「ガス流」との用語はフラーレン生成法の気体状および懸濁化または連行された固体粒状生成物を意味する。気体流出物はいったんフラーレン形成領域に放置されるとさらなる物理的および化学的変化を受ける可能性がある。

【0031】

ここで用いられる「約」との用語は、おおよそまたは前後の範囲の約を意味する。「約」との用語が数値範囲に関連付けて用いられる場合、示された数値の前後の境界を延長することによりその範囲を修正する。一般的に、ここで用いられる「約」との用語は記載さ

50

れた値の前後の数値を10%の分散で修正する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0032】

本発明の多様な目的、特徴および利点は、以下の発明の詳細な説明を、同様の参照数字が同様の要素を意味する以下の図面と関連して考慮したときにさらに十分に理解することができる。以下の図面は説明の目的のためのみに示すものであって、本発明を限定することを意図するものではなく、発明の範囲は下記の請求の範囲に示されるものである。

【0033】

本発明の一特徴において、固体相からのフラーレンの分離は、フラーレン形成法の初期段階後（以下、「形成後」とする）にフラーレンの顕著なフラクションが気体状分子として存在する位置を同定し、この位置におけるフラーレン生成法の固体反応生成物（例えばすすおよび他の凝縮不純物）を採取することにより達成される。固体粒子はこうしてフラーレンを含有する気相から分離される。よって、すす粒子中または粒子上のフラーレンの化学反応、物理吸着または埋め込み、またはフラーレン埋め込みを導くすす粒子の凝集によるフラーレンの損失をもたらすフラーレンの反応または凝縮が避けられる。フラーレン生成法の気体流出物の形成後条件は、所望のすす形成、および／またはPAH反応および／またはPAH除去、および／またはフラーレン形成を提供するように調節される。フラーレンを凝縮して懸濁粒子を形成し、フラーレンを第二の気体／固体分離法で集めるか、または凝縮用表面にフラーレンを集めることによりフラーレンは気相から回収される。

10

【0034】

本発明の一つ以上の実施態様を図1の流れ図100により説明する。

20

【0035】

図1の工程110を参照すると、本方法は気相フラーレンがガス流中に形成されるフラーレン形成工程を含む。ガス流は他の成分、例えばすす粒子および他の凝縮性不純物を含む。すすは懸濁固体としてガス流中に存在するが、一方、凝縮性物質は気体分子、凝縮粒状固体、または固体状物質（例えばすす）上の吸着物といった多様な形態で存在しうる。

【0036】

気相フラーレンは、固体すす粒子からの分離前に気相中でフラーレンを発生し、保持する、いかなる慣用のフラーレン生成法を用いても発生することができる。適当な方法として、レーザーアブレーション、アーク放電、燃焼グラファイト、陰性イオン／脱離化学的イオン化および燃焼が挙げられるが、これらに限定されない。凝縮性気体の不完全な凝縮を避け、気体／固体の分離前または分離中にフラーレンを気相に保持するために、慣用の方法の改良法も必要とされよう。例えば、アーク放電はフラーレンの蒸発温度を超える温度に加熱された環境下で実施することができる。単純化のため、また限定することなく、フラーレンの燃焼合成を参照して本発明を説明する。

30

【0037】

工程120に関して、フラーレン生成法で発生した流出ガスはフラーレン形成場から、下流に第一移動領域を経て第一分離領域に移される。移動領域は一般的にはパイプまたはチューブ等の導管である。上記のように、フラーレンの発生は一般的にはすすおよび他の凝縮性不純物の形成を伴う。火炎法において、フラーレン濃度、すす成長およびPAH濃度は温度および火炎中の滞留時間に依存することが知られている。よって、移動領域における滞留時間と気体温度は、分離法を効率化する条件を提供するときには調節すべき因子である。移動領域は、（PAHとの化学反応によるか、またはPAHのすす粒子上への吸着によるか、または他の消費プロセスによる）PAHの還元、すす粒子の成長、さらにフラーレン形成に適する滞留時間と温度を有する環境を提供する。すす粒子の成長はその後の工程でのすす回収の効率性を向上させる。

40

【0038】

移動中にガス流を最適温度で保持するように、つまり、フラーレンを気相中に維持し、および／またはガス流中のPAH量を減少させる反応を促進し、および／またはすす成長を促進し、および／またはフラーレン形成を促進するように温度を調整する。ガス流中の

50

PAH含量の減少、すす粒子の成長およびフラーレンの形成の例示条件としては、移動領域での約10ms~10s、または約100ms~2sの範囲の滞留時間および約500℃~約2200℃の範囲、または約900℃~約1700℃の範囲の温度が含まれる。さらに、粒子および凝縮性気体濃度の調整のため、および/または加熱または冷却による（例えば熱気体または冷気体による希釈または膨張冷却による）温度調整のために、ハロゲン化合物等の反応種または水、窒素、アルゴン等の不活性気体または蒸気の導入等の、しかしこれに限定されない他の加工条件を製法のこの段階で調節することができる。

【0039】

気相フラーレンは、工程130に示されたように、気体/固体分離技術を用いる分離法の第一分離領域中ですす粒子から分離される。

10

【0040】

気体/固体分離は、濾過、例えばシーブ濾過と充填床濾過、電気集塵、静電分離、熱伝達または慣性法（例えば固着分離とサイクロン分離等）の、しかしこれらに限定されない慣用の技術であってよい。一つ以上の実施態様において、すす粒子は粒子トラップまたはフィルターを用いてトラップされるか保持される。一つ以上の分離工程も用いてよい；そして一つ以上の分離技術も流出ガスからの懸濁固体の分離に用いてよい。

【0041】

本発明の一つ以上の実施態様において、懸濁すすは本製法によりガス流から実質的に除去される。一つ以上の実施態様において、約0.1μm~約50.0μmの範囲やさらにそれ以上の大きさの粒子が、高い効率、例えば、流出ガスからすすの少なくとも95%の除去率、または少なくとも99%除去率、または約99.9%の除去率で流出流から分離される。すすに加えて、他の凝縮性不純物、例えばPAHをフィルターに回収してよく、さもなければ例えば凝縮性不純物をすすと反応させるか、または凝縮性不純物をすす粒子表面に凝縮することによってガス流からPAHを回収してよい。

20

【0042】

気体状フラーレン等の所望の凝縮性生成物が気相中に残り分離領域を通るように温度と他のプロセス条件を監視または調節する。気体状フラーレンは、分離領域で気相中にあり、その後の採取工程で作用を受けるフラーレンである。気体状フラーレンはガス流中の全フラーレンの部分集合であってよい。一つ以上の実施態様において、全フラーレンの部分集合を優先的に気体として保つようにガス流温度と気体/固体分離法の温度が選択される。

30

【0043】

分離温度は約300℃~約2000℃の範囲とすることができる。すすの第一の気体/固体分離後にフラーレンのさらなる形成が促進される実施態様において、温度は約900℃~2000℃の範囲にあることが好ましいであろう。形成がさらに促進されない実施態様において、好ましい範囲は約500℃~約900℃である。分離方法は、すす粒子または他の粒子によるフラーレンの消費が最小化され、よって気相フラーレンの濃度が最大化される最適なフラーレン安定性の条件で行うことができる。フラーレンの消費または（フラーレンが物理的にすすと結合するか、すすに吸蔵される消費プロセスを意味する）フラーレンの埋め込みは、滞留時間、温度または他の条件、例えば気体/固体分離の速度を調節することにより最小化される。好ましくは、気体/固体分離は、消費または埋め込みプロセスが気体/固体分離中に起こらない滞留時間とするタイムスケールで行う。これは、フラーレンの消費または埋め込みの所望とされないプロセスが起こる時間と比べて、迅速に流出ガスからすすを濾過または分離することにより達成される。速い分離時間は、フラーレンの損失を導くフラーレンとすすとの顕著な相互作用を防止する。

40

【0044】

一つ以上の実施態様において、フラーレンの一部を、すすを有する凝縮性気体から分離する。具体的な実施態様において、C₆₀以上の揮発性種を気体/固体分離プロセスに通す条件下で分離プロセスを操作し、かつ高分子量フラーレンを気体/固体分離領域ですすとともにガス流から分離する。高いフラーレンに関する採取C₆₀成分の純度は約70%~約

50

95%である。他の例示実施態様において、 C_{60} 、 C_{70} およびそれ以上の揮発性種を気体／固体分離法を通す条件（一般的には高温）下で分離プロセスを操作し、かつ高分子量フラーレンを気体／固体分離領域ですすとともにガス流から分離する。フラーレンに富む流出ガスは C_{60} と C_{70} およびさらに高い揮発性凝縮性気体を含有し、 C_{70} 以上の高い揮発性のフラーレンに関して約85%～約99%の純度を有する。他の例示実施態様において、フラーレン種 C_{90} およびそれ以上の揮発性種を含む実質的にすべてのフラーレン種を100%の全濃度の量までフラーレンフィルターに通す。

【0045】

気体／固体分離器は、すすと他の懸濁粒子が流出ガスの一部で濃縮される濃縮器としても機能することができる。流出ガスの残りの部分は、希釈されるか少ない量の懸濁粒子を含み、フラーレン含量が濃縮される。例示実施態様において、凝縮性気体は、低いすす含量を有する部分（例えば約10～70重量%フラーレン）に分配され、一方、流出ガスの残りの部分はすすや他の懸濁粒子に富む。これはサイクロン濃縮器や静電分離器により達成することができ、最初のおおよその分離として操作し、次に類似または異なる気体／固体分離装置による分離を行うこともできる。

【0046】

ここで工程140を参照すると、分離領域から出る実質的に粒子を含まないか、または粒子の減少した気体が、それらが採取工程150で採取されるように温度等の条件が調節される、フラーレンを凝縮する凝縮領域に入る。この凝縮領域は一般的にはパイプまたはチューブ等の導管で、この導管のために温度は約マイナス250℃～約1200℃、または約100℃～約800℃の範囲の温度に調節または維持され、フラーレンの凝縮をもたらす。一つ以上の実施態様において、凝縮領域内の温度は分離法の出口末端の高い温度から採取段階の低い温度へと分級されている。一つ以上の実施態様において、凝縮フラーレンは十分な速度を持ち、導管の壁や他の表面に実質的に堆積しない粒度を有する。

【0047】

凝縮フラーレンは採取分離工程150にて粒子として集められる。その粒子はフラーレンのみからなるか、または核形成のコアー、または非フラーレン固体、例えばすす粒子を含む構成された粒子を含んでもよい。

【0048】

採取は、濾過、例えばシーブ濾過と充填床濾過、電気集塵、静電分離、熱泳動、または慣性法（例えば固着分離とサイクロン分離）等の、しかしこれらに限定されない気体／固体分離技術を用いて達成される。一つ以上の採取工程を用いてよく、一つ以上の採取技術を流出ガスからの懸濁固体の分離に用いてよい。一つ以上の実施態様において、フラーレンは凝縮板またはコイル等の表面上への凝縮と堆積により集められる。

【0049】

集められ凝縮された固体はフラーレンに富む。（流出ガス組成よりも）フラーレンがわずかに富む程度から実質的に純粋なフラーレンまでの範囲のいかなる濃縮度も可能である。本発明の一つ以上の実施態様による採取フラーレンの純度は、すすに関しては約65%から約90%まで、また99%から、約99.9%、または100%までですら範囲にある。収集フラーレンの純度はPAHの純度に関しては約99%から99.9%および約99.99%までの範囲にある。

【0050】

異なるフラーレン成分の採取の異なる条件下での多段階工程も、矢印160に示されるように本発明で意図されるものである。一つの例示実施態様において、揮発性の少ないフラーレンが凝縮し、第一凝縮採取工程で集められるように流出ガスの温度が調節される。次に、得られた流出ガスの温度が下げられ、揮発性がそれよりも高いフラーレン成分を凝縮し、これを次に第二凝縮採取工程で集める。この工程は各フラーレン成分に対して複数回繰り返すことができる。さらに、所与の種よりも低い揮発性を有する一連のフラーレンを代表する複数のフラーレン種を各工程で集めてもよい。さらに高いか低い揮発性がここで言及される場合、ある種のために所与の温度での蒸気圧によって、ある程度（所与の種

10

20

30

40

50

の量の約半分および揮発性の低い種の実質的すべてを凝縮することを含む)まで分離が可能であることを意味する。

【0051】

一つ以上の実施態様において、非フラーレン凝縮性種の凝縮と採取は採取工程でのフラーレン種の採取に続いて達成される。非フラーレン種は多環式芳香族炭化水素であってよい。もしくは、非フラーレン凝縮性気体は、フラーレン採取工程前に、例えば導管の壁への凝縮により凝縮、分離してよい。

【0052】

さらに、本発明に必要とされるわけではないが、ここで記載されるように分離、採取および/または精製されたフラーレンはさらに処理されるか、慣用の技術、例えばHPLCにより精製してよいことが意図される。

10

【0053】

図2は、気体/固体分離、すなわち上記のようなフラーレンの精製工程に用いられるフラーレンの形成精製連結システム200の模式図である。フラーレン形成は、水冷却バーナー210を低圧燃焼室215に用いる燃焼合成により達成することができる。フラーレン形成炎218は適当な燃焼条件下でのフラーレン形成燃料の燃焼により作られる。フラーレンの形成のために調節される変数としては、バーナー室圧力、燃料とオキシダント流量、気体速度および((実際の燃料/オキシダント)/(化学量論の燃料/オキシダント))の関係により定義される)phiが挙げられる。火炎燃焼に関するさらなる情報はここで引用により編入される米国特許第5,273,729号に見られる。ジェットバーナーを含む適当な燃焼室はここで引用により編入される公開国際出願第WO03/021018に記載されている。

20

【0054】

燃焼室215は、燃焼室215から気体/固体分離器230への燃焼ガス流の通路を提供する導管220に連結されている。導管220は、PAHの減少、すす粒子成長およびフラーレン形成のために、調節された条件(例えば、温度、気体速度等)下に滞留時間を気体に提供する。導管の大きさは燃焼室の特徴や出て行く燃焼気体の性質に応じて変えられる。一つ以上の実施態様において、約10msec~約10sec、または約100msec~約2secの範囲の滞留時間と約500℃~約2200℃、または約900℃~約1700℃の範囲の温度を提供するように導管を選択することができる。

30

【0055】

導管220は固体/気体分離器230と流れが連絡しており、これは図2ではフィルターとして示している。既に記載したように、固体/気体分離器は、フラーレン分離法の高温(および他の条件)下で操作可能ないかなる一般的な分離器であってもよい。一つ以上の実施態様において、固体/気体分離器はシーブフィルター、繊維フィルターまたは充填床フィルターであり、フィルターは例えば約1μm~約100μmの範囲の平均有効細孔度を有する。フィルターは温度安定性を提供するセラミック粒状フィルターであってよい。例示のためのみに挙げれば、フィルターはコーディエライト、炭化ケイ素、アルミナおよびアルミナ/シリカ複合物から構成することができる。フィルターは所望の凝縮性生成物がフィルターを通れる温度に保たれる。一つ以上の実施態様において、フィルターは約300℃を超える温度での使用のために設計され、約400℃~約1000℃の範囲の温度で操作される。分離器の温度は、入る気体の温度と流速および分離器から周囲への熱移動により調節される。温度調節の他の手段は本発明により考えられている。一つ以上の気体/固体分離段階を用いることができる。ディーゼル排気を用いられるような一般的な高温粒子放出装置が本発明での使用によく適する。

40

【0056】

気体/固体分離器230は、すすろ過流出ガスをコレクター250へ向かわせる第二の導管240に連結されている。上記のように、コレクターはフラーレン分離法の温度(および他の条件)下で操作できるいかなる慣用の分離器であってよい。もう一つ以上の実施態様において、コレクターはフィルターであり、フィルターは例えば約1μm~約50μ

50

mの範囲の平均有効細孔度を有する。本発明の一つ以上の実施態様において、コレクターは充填床か金属網フィルターである。もう一つの実施態様において、コレクターは、 $1\mu\text{m}$ 以下の範囲の大きさの粒子を効果的に集めるサイクロン分離器か電気集塵器（図示せず）である。

【0057】

コレクター250は混合フラレンおよび微量の他の凝縮性気体を集める。上記のように、導管240の温度が所望の揮発性のフラレンを凝縮するように選択される。残りのガス流は出口導管260を経由して真空ポンプ（図示せず）に通る。出口導管260内およびその後で、残りの部分の気体は必要に応じて集めてよい。

【0058】

本発明の一つ以上の実施態様において、図3のシステム300に図示するように、異なるフラレン成分を集めるように二つ以上のフラレン採取領域が提供される。図2に記載のシステムに関して、水冷却バーナー210を低圧燃焼室215に用いる燃焼合成によりフラレンを形成する。燃焼室215は、燃焼室215から気体／固体分離器230への燃焼ガス流の通路のための導管220に連結されている。気体／固体分離器230は、異なるフラレン組成の成分を採取する二つ以上のフラレンコレクター310、320に対してすすろ過流出ガスを向かわせる第二の導管240に連結される。

10

【0059】

全フラレンの異なる成分への分割はガス流温度の調節および／または各分割段階における異なる分離条件または技術の使用により達成することができる。例えば、分離段階は異なる細孔度のフィルターを用いることができ、また異なる温度でろ過することができる。

20

【0060】

一つ以上の実施態様において、作られた全フラレンの二つの成分（ C_{70} 以下の揮発性フラレンを有する成分と主に C_{60} 以上の揮発性フラレンを有する成分）への分割は、（1）領域240のすすフィルター230から出る気体の温度を、フラレン C_{70} 以下の揮発性フラレンの飽和温度以下になるように調節し、（2）これらのフラレンをコレクター310に集め、（3） C_{60} 以上の揮発性フラレンを含む C_{70} よりも揮発性の残留フラレンが凝縮するように導管315のコレクター310から出る気体の温度を調節し、そして次に（4）第二成分のフラレンをコレクター320に集めることにより達成される。異なる分子量のフラレンは、所与の気体条件で異なる飽和曲線と凝縮温度を有するために、気体流出物温度とフィルター温度を調節して、主に一つの揮発度または分子量範囲のフラレンを選択的に凝縮することができる。

30

【0061】

フラレン C_{70} 以上が最初に凝縮し、集められ、フラレン C_{50} 以下が次に凝縮し、集められた一実施態様での純度は、最初に集められた成分の（ C_{60} に対して）約96%の C_{70} の純度、および次に集められた成分の（ C_{60} よりも低い揮発性フラレンに対して）約94%の C_{60} の純度がもたらされた。他の例示実施態様は、実質的に精製された C_{84} 以下の揮発性フラレン、実質的に精製された C_{78} 、実質的に精製された C_{76} 、実質的に精製された C_{70} 、実質的に精製された C_{60} 等、または個々のフラレン種と混合物の組み合わせを含有するフラレン成分の凝縮と採取を意図する。

40

【0062】

一つ以上の実施態様において、ガス流は約 500°C ～ 800°C の範囲の温度、または約 600°C ～ 700°C で気体／固体分離器230から出て、第一のフラレンコレクター310に入る前の導管240でさらに約 100°C ～ 550°C まで、または約 420°C ～ 470°C まで冷却することができる。第一のフラレンコレクターから出る気体は、第二のフラレンコレクター320に入る前に、さらにマイナス 250°C ～約 300°C の範囲の温度に導管315で冷却することができる。温度調節は多様な方法、例えば導管壁を経た伝導熱損失、潜熱冷却（相変化による熱吸収）を提供する液体の添加、または希釈冷却または膨張冷却を提供する気体の添加により達成することができる。

50

【0063】

図4は本発明の一つ以上の実施態様によるもう一つの方法とシステムの概略図であり、ここでシステム400はコンデンサーコイル410を用いて、フラーレンを同時に凝縮、採取する。上記の実施態様におけるように、フラーレン形成は、水冷却バーナー210を低圧燃焼室215に用いる燃焼合成により達成することができる。燃焼室215は、燃焼室から気体／固体分離器230までの燃焼ガス流の経路用導管220に連結されている。気体／固体分離器230は、すすろ過流出ガスをコンデンサーコイル410に向かわせる第二の導管240に連結され、ここで凝縮性気体中のフラーレンがコンデンサーコイル上に凝縮、堆積する。よって、コイルはフラーレンを同時に凝縮し、採取するように働く。

【0064】

コンデンサーコイル410は、コイルを所望の温度で保持するように液体が通される中空の管であってよい。冷却用液体は凝縮すべきフラーレン成分の揮発性に基づいて選択される。複数のコンデンサーユニットも意図される。複数のコイル配置において、コイルは、各コイルを通る流体の温度を調節することにより異なる温度に調節することができる。コンデンサーコイルの異なる温度により、異なるフラーレンまたは他の気体の採取が可能となる。本発明の一つ以上の実施態様において、温度の調節された表面、すなわち非流体で調節された冷却用プレートを用いることができる。

【0065】

図5は本発明の一つ以上の実施態様によるもう一つの方法とシステムの模式図であり、ここでサイクロン500は、フラーレンの凝縮と採取のために、サイクロンタイプの分離器510を単独またはフィルター250と組み合わせて用いる。上記の実施態様におけるように、フラーレン形成は、水冷却バーナー210を低圧燃焼室215に用いる燃焼合成により達成することができる。燃焼室215は、気体／固体分離器230への燃焼ガス流の経路用導管220に連結されている。気体／固体分離器230は、すすろ過流出ガスを、上記の方法で流出ガス流から少なくとも一部の凝縮性気体を凝縮させるように条件が選択された導管240に向かわせる第二の導管240に連結されている。

【0066】

同伴され、凝縮された粒子を含有する流出流は次にサイクロン分離器に近似するループ510に入る。粒子を多く含む空気は、粒子を外側壁に向かわせて、ガス流中のストローク数やサイクロンの気体速度と物理的大きさに基づいて粒子を分離する遠心力を与える。この実施態様の一例において、フラーレンの66%がガス流から分離された。実施例5を参照されたい。一つ以上の実施態様において、サイクロン分離器は、ろ過等の他の採取法と組み合わせて用いられる。一つ以上の実施態様において、サイクロン分離器は大きな分離器として用いられて所与の範囲よりも大きなサイズの分散固体の一部を除去し、その後別々の分離器を用いて異なる小さい範囲の大きさの懸濁固体を集める。懸濁固体は、多様な量の異なる大きさの粒子を有するサイズの分布を有することが本分野においてよく知られている。

【0067】

図6は本発明の一つ以上の実施態様による複数の気体／固体分離法を用いる方法を示す流れ図600である。前記の実施態様のようにより、および工程610を参照すると、本方法は気相フラーレンがガス流中に形成されるフラーレン形成工程を含む。工程620を参照すると、フラーレン生成法で発生した流出ガスは次にフラーレン形成の場所から第一の移動領域を経て第一の分離領域へと下流に運ばれる。形成領域／第一分離領域間のガス流の移動は、すす粒子の成長とさらなるフラーレン形成のために、(PAHのすす粒子との反応または該粒子上への吸着、または他の消費プロセスによる) PAHの減少に適する滞留時間と温度を有する環境を提供する。すす粒子の形成はその後の工程ですす回収の効率性を向上させる。工程630に示されたように、気体／固体分離技術を用いる分離技術の第一分離領域において、気相フラーレンはすす粒子から分離される。

【0068】

いくつかの実例では、ろ過された気体はまだ顕著な量のPAH、アセチレンおよびラジ

10

20

30

40

50

カル種、それに他の種を含有する。一つ以上の実施態様において、第一の気体／固体分離法はフラーレン形成および／またはフラーレン安定性が次善である場所で起こるので、顕著な量の非フラーレン気体種がろ過された流出物中に存在する。フラーレン形成条件下で、これらの非フラーレン気体成分をフラーレンに変換することができる。これは流出ガスの不純物含量を減少させ、フラーレン収率を高めるという二つの目的に役立つ。この目的のために、工程640に示されるように、流出ガスは、さらなるフラーレンが形成されるように第一の気体／固体分離法後のフラーレン形成条件下に流出ガスが保持される。移動領域での温度は約500℃～2200℃、または約900℃～1700℃に保たれる。

【0069】

一つ以上の実施態様において、ここでは増強量のフラーレンを含有する熱処理流出ガスが凝縮され（工程660）、凝縮気体は工程670で集められる。一つ以上の実施態様において、最適な第二の気体／固体分離がフラーレンの凝縮と採取前に実施される。一つ以上の実施態様において、フラーレンが工程660で形成され、PAHおよび／またはすす等の多様な量の不純物もフラーレン生成の副産物として形成される。これらの不純物は図1に示す方法で作られた以上の量で存在することもあり、存在しないこともある。すすは一般的にはフラーレン形成の副産物であり、流出ガスは工程650に示されるように第二の気体／固体分離工程ですすから分離される。もしくは、第二の形成領域で形成されたすすは十分な量ではなく、気体流出物からの分離を必要としよう。実質的に粒子を含まない気体が凝縮され（工程660）、凝縮された粒子は工程670で集められる。

【0070】

図7は、少なくとも流れ図600に示す方法を実施するために用いることのできる例示システム700の模式図である。既に詳しく説明したように、フラーレン形成は、水冷却バーナー210を低圧燃焼室215に用いる燃焼合成により達成することができる。燃焼室215は燃焼室から気体／固体分離器230までの燃焼ガス流の通路用導管220に連結されている。分離器230は、実質的な量のフラーレン前駆体がすす分離後のガス流に留まるように燃焼室215の近くに位置させることができる。分離器230は、フラーレン前駆体が反応してフラーレンを形成するように、フラーレン形成を導く条件で維持される移動領域710と流れの連通がある。ガス流はすす含量において実質的に減少しているので、すすとの反応またはすすへの埋め込みによるフラーレン減少の危険が顕著に下がる。移動領域710で形成されうるいかなるすすも、気体／固体分離器720でガス流から分離される。

【0071】

気体／固体分離器720は、すすろ過流出ガスをコレクター250に向かわせる第二の導管240に連結されている。コレクター250は混合フラーレンおよび微量の他の凝縮性気体を集める。上記のように、導管240の温度は所望の揮発性のフラーレンを凝縮するように選択される。残りのガス流は出口導管260を経由して真空ポンプ（図示せず）に通る。出口導管260内およびその後で、残りの部分の気体は必要に応じて集めてよい。

【0072】

本発明の一つ以上の実施態様において、フラーレンの生産と分離の連結法は連続的に、またはバッチ法で、またはガス流の物理的変数（例えば、温度、気体速度、気体濃度等）に関して定常状態または非定常状態で実施することができる。一般的にはフィルターで圧力低下の増加に示されるように、すすフィルターが負荷または詰まった場合、すすフィルターはすすの酸化（燃焼）により再生することができる。酸化を支援するのに十分に高い温度ですすフィルター上に酸化性気体（例えば、酸素または空気）を流すことによりすすは消費される。すすフィルターは約100℃～約900℃の範囲、または約500℃～800℃の範囲の温度まで加熱された空気を約10SLPM～約1000SLPMの範囲の流速で用いることで、すすを熱的に再生することができる。再生サイクル時間は、すすフィルターの大きさならびに温度、気流速度およびすすフィルターの負荷等の他の変数に依存する。フィルター材料は望ましくは高温に耐えるうる材料であり、すすフィルターの熱

10

20

30

40

50

的再生のために反応性表面として機能する。一つ以上の実施態様において、フィルターはセラミック粒子フィルターである。一つ以上の実施態様において、フィルターは高温アルミナ粒子を含有する。フィルターはコーディエライト、炭化ケイ素およびシリカ等の物質を含むこともできる。フィルターの熱的再生を促進するために、フィルターはさらに触媒（例えば金属触媒）を含むことができる。

【0073】

すすフィルターの熱的再生中、採集フラーレンの酸化または分解を避けることが望ましい。一つ以上の実施態様において、フラーレン採集フィルターは、フィルターに集められたフラーレン種の酸化を避けるように不活性気体、例えば窒素またはアルゴン、および／または低下温度に保持するか、または再生の気体流出物にバイパスをつけてもよい。不活性気体は熱的再生の下流の流出ガスに添加してガス流の温度を下げることもできる。例示実施態様において、フラーレン採集フィルターは窒素雰囲気下で約25℃～約100℃の範囲の温度に維持される。一つ以上の実施態様において、熱的再生の流出ガスの方向を変え、採取フラーレンと接触しないように、熱的再生法はオフラインで行う。もしくは、すすフィルターの再生前に凝縮フラーレンを集めて除去することができる。

【0074】

図8は、フラーレン形成、分離および採取プロセスを中断させないすすの熱的再生に関する本発明の一つ以上の実施態様によるシステム800を示す。上記のように、フラーレン形成は、水冷バーナー210を低圧燃焼室215に用いる燃焼合成により達成することができる。燃焼室215は、燃焼室から二つ以上のすすフィルター810と815までの燃焼ガス流の経路用導管220に連結されている。バルブ820、825は開閉可能で、ガス流を導管220からすす810または815にそれぞれ向かわせる。それぞれのバルブ830、835はすすフィルター810、815を流れるガス流のために真空ポンプへの出口を提供する。すすフィルター810、815は、熱的再生中に用いられる酸化性気体を導入するための入口840、845およびフィルター810、815からの流出ガスを運ぶための出口導管850、855をそれぞれ含む。導管850、855は、（バルブ830、835を経て）真空ポンプと、および（バルブ860、865を経て）フラーレン採取器と連絡している。

【0075】

操作上、燃焼室215で発生した流出ガスはバルブ820と825の適当な配置により導管220を経て、すすフィルター810または815へ向けられる。一つのモードで、導管220中の気体は開いたバルブ820を通り、流出ガスの少なくとも一部が懸濁すすから分離されるすすフィルター810へ導かれる。ろ過された流出ガスは、フラーレンが凝縮されフラーレンコレクター250へ導かれる出口導管850を経て、すすフィルターから出る。流出流がフラーレンコレクター250に確実に流れるように、バルブ830はオフモードにあり、バルブ860はオンモードにある。

【0076】

連続または同時に、酸化性気体が入り口825を経てすすフィルター815へ導入されてすすを燃焼させ、フィルターを再生する。燃焼副産物は出口導管855を経てすすフィルター815から出て、真空ポンプに排出される。流出流がフラーレンコレクター250に確実に流れるように、バルブ835はオンモードにあり、バルブ865はオフモードにある。

【0077】

フィルター810の熱的再生が所望であれば本方法は逆にして行う。

【0078】

本発明のもう一つの実施態様において、すすフィルターはフラーレン生産、分離および採取プロセス中、連続的に再生される。気体／固体分離器での条件がすす燃焼を支援するように燃焼条件を調節する。触媒はすすフィルターに添加して、触媒的に燃焼を支持し、流出ガスの凝縮性気体を凝縮させないか、フラーレン収率を顕著に減少させない条件下ですすを再生させることができる。または、酸化性気体をすすフィルターに導入して、すす

分離と再生中に酸化環境を保つことができる。図2を参照すると、再生気体は入口270に導入することができる。実施例10に記載するように、連続的再生はフラーレン収率の減少をもたらさない。

【0079】

本発明は、さらなるフラーレンがすす再生プロセス中に遊離または形成することも見出した。すすを消費し、通常の燃焼産物、例えばCO₂や水を発生する酸化条件下で、顕著な量のフラーレンがフラーレンコレクターに凝縮され、集められる。本発明は、すすが酸化され、得られた酸化プロセスがフラーレンを生むすす分離後プロセスで、フラーレン収量の増加を意図するものである。上記のように、フラーレンは凝縮され、集められる。もしくは、再生中、気体／固体分離器の操作中に凝縮されたフラーレンを遊離してもよい。さらに、例えば暖機運転中または他の条件下で顕著な量のフラーレンを気体／固体分離器に通さない条件下、気体／固体分離器上に凝縮させたフラーレンを昇華させるように、燃焼器または他の材料からの熱い気体を気体／固体分離器に利用することができよう。

10

【0080】

本発明のもう一つの特徴が、フラーレンが分離器230で懸濁粒子から分離されてフラーレンに実質的に富む流出ガスを得る図9に示されている。フラーレンは気体状または凝縮された懸濁固体状態にあってよい。フラーレンに富むガス流は次のインラインプロセス900において直接に懸濁粒子として用いることができる。その後のプロセスは、形態（例えば、水蒸気の添加による「活性化」）、大きさ（温度調節による）、または他の物理的および／または化学属性に関するフラーレン粒子の変成を含む。もしくは、フラーレンに富むガス流は910で、蒸着法、ナノ粒子生成法、またはフラーレンとの化学反応（例えば、化学官能基の気相中フラーレン分子への付加）等の気相フラーレン上で働く他のプロセスに進めることができる。

20

【0081】

上記のように、慣用の形成採取法からのフラーレンは固体すす粒子に埋め込まれた状態で観察されてきた。この観察に一致する多様な機構を提案することができる。

【0082】

一つの推定では、フラーレンは生成プロセス中にすすと化学結合でき、次にすす生成プロセスの後の段階で炭素層とともに層状となりうる。続いて、フラーレンーすすの化学結合の破壊はグラファイト化またはすす粒子の形成および成長中に起こることの知られるすすの他の転位のプロセスで起こりうるだろう。次に、すすともはや化学結合しない、埋め込まれたフラーレンは音波処理または他の手段によるすす構造の開放または分解によって遊離できよう。そのような挙動は、レーザーアブレーションが、音波処理または抽出によりフラーレンを生じないすす粒子からフラーレンをいかにして遊離させることができるかを説明できるものであろう。なぜなら、レーザーアブレーションはフラーレンーすす結合をさらに効果的に分解することのできる高エネルギーで操作されるからである。

30

【0083】

もしくは、フラーレンは固体すす粒子に物理的に吸着し、すすに対するその後の炭素の付加により埋め込まれる。固体すす粒子は衝突とファンデルワールス力による接着により自然に凝集し、濾過によるすすの採取も、一次的または個々のすす粒子の高度凝集をもたらす。高度に凝集したすす粒子は、ファンデルワールス接着力、すす粒子へのフラーレンの吸着または採取プロセス中の反応によりフラーレンを捕らえることができ、例えば、濾過装置は固体粒子を凝集させ、接着または反応に高い表面積を提供する。すす粒子へのフラーレンの吸着に続くそのような凝集もフラーレンのすすへの埋め込みを説明することができよう。フラーレンのすす粒子への物理的吸着は、音波処理またはレーザーアブレーションによるフラーレンの観察された遊離にも一致する。そうしたプロセスはフラーレン凝集体の分解や吸着フラーレンの脱離を導くからである。

40

【0084】

起こりうる異なる形成後消費および／または埋め込みの推定において、フラーレン（a）は化学反応または吸着プロセスとそれに続く炭素成長またはすす形成プロセス中の固体

50

すす粒子の凝集で埋め込まれ、フラレン (b) は凝縮物の採取中、フラレンの固体粒子との凝縮または反応に伴う固体粒子の凝集により一次粒子に吸着し、埋め込まれ、またはフラレン (c) は採取時に固体粒子凝集体に吸着するか、またはそれと反応する。

【0085】

これらの観察に基づいて、本発明の一つ以上の実施態様の方法とシステムは、プロセスのチャンバーまたは反応器中の接近可能な位置、例えば、燃焼合成法のバーナーに関連した位置か、アークに関連した位置、加熱の焦点、または気相フラレン濃度がフラレンの生産または好ましい収量や組成を可能とする値にある炭素蒸発法でのエネルギー放出の中心で気相分子として存在するフラレン分子を提供する。さらに、すすとの化学反応またはすすへの吸着によるフラレンの損失は最小化するか、避けることが望ましい。

10

【0086】

かなりの量のフラレンが気体状分子として存在し、すすによる消費が所望とされる程度まで避けられるか最小化するように、形成プロセスからの気体流出物の取り出しの分離点を選択される。適当な分離点は、例えば滞留時間に関して気相フラレン濃度分布を測定するか、フラレン形成と消費の領域を設ける炎中の位置を測定することにより同定することができる。フラレンの気体濃度は熱源または形成領域に対する種々の位置によって知られている。例えば、図10は $\phi = 2.4$ フレーム (40トル、 $C_6H_6/O_2/Ar$ (10%)) (Richter et al., Combustion and Flame, 119:1 (1999)から引用) についての C_{60} および C_{70} のフラレン濃度分布を示す。これらのフラレン濃度分布は火炎燃焼により作られた気体状フラレンを代表するものである。円で囲まれた領域1000、1010は、分離装置を最大フラレン濃度のポイントに配置するためのそれぞれ最適採取点と次善採取点に対応する。分離点は、形成フラレンを消費する消費反応を最小化する、高フラレン濃度のポイントである。バーナー上の最適距離から次善距離への濃度変化は、例えばフラレン濃度を減少させる消費反応の結果でありうる。(フラレン濃度に関して) 次善最適採取点は、所望であれば、すすを除去し、形成すすの不存在下でさらなるフラレン形成を可能とするなどの他の考慮に基づき選択してもよい。ある実施態様において、この次善点は顕著なフラレン形成の前、またはフラレン形成の前の位置であるが、ある量のフラレン前駆体を有する位置である。

20

【0087】

分離領域での流出ガスの移動法は、例えば、分離をタイムスケールにおいて消費反応よりも短く操作することにより、気体流出物の冷却を調節することにより、または希釈物を加えることにより、フラレンと固体粒子または他の種との化学消費反応を所望の程度に調節する。さらなる実施態様において、ラジカル種がフラレンとの反応前に冷却されるように迅速な冷却も用いてよい。

30

【0088】

吸着されたフラレンを埋め込むことのできる固体粒子凝集法は、例えば迅速なる過または電気集塵または静電分離などにより、エアロゾル衝突頻度に対して迅速に固体分離を行うことによって気体状流出物移動およびその後の分離法中に調節される。

【0089】

固体粒子または吸着種の形でのフラレン凝縮相の形成は固体粒子の分離前に、例えば固体粒子上へのフラレンの吸着を調節するように気体状流出物の温度を調節することにより、固体粒子分離前に吸着フラレンを蒸発することにより、または固体粒子分離をタイムスケールでフラレン凝縮層の形成のタイムスケールよりも短く行うことにより所望の程度まで調節される。これらの目的は、フラレンの濃度および気体状流出物の圧力に依存しながら、約300℃～約2000℃の範囲に実質的にあるフラレンの凝縮点を越える温度で電気集塵器またはフィルター等の固体分離装置を操作することにより達成されよう。

40

【0090】

固体粒子採集法中のフラレンの固体粒子への吸着または固体粒子との反応は、例えばガス流や固体粒子へのフラレンの移動を調節することにより、または固体粒子採取法の

50

温度の調節により顕著な程度まで調節される。一つ以上の実施態様において、気体／固体分離はフラーレンと固体粒状物との不必要な接触を避けるろ過以外の方法を用いて達成される。もしくは、ろ過を用いる場合、フィルターを好ましくは約300℃～約2000℃の範囲で操作して、フラーレンが固体すす粒子上に確実に凝縮させない十分に高い温度であるが、フラーレンの固体粒子との実質的な反応を導かない温度にフラーレンがあるようにする。

【0091】

個々のフラーレンが固体粒子として選択的に凝縮、堆積させて、ろ過、電気集塵等により集められるように気体状流出物の調節された冷却により、気体状流出物またはフラーレンに富む気流中のフラーレンの部分を個々のフラーレン種に分離する方法が用いられる。10
すすろ過気体状流出物のフラーレン成分の分離は、気体状流出物の温度が個々のフラーレン種の凝縮温度（例えばある例示条件でC₆₀の飽和温度を超えるがC₈₄の飽和温度以下の約450℃）とする気体状流出物の調節された冷却により達成することができる。C₈₄および固体として形成するおそらくそれ以下の揮発性フラーレンは表面上に凝縮または固体粒子として堆積し、ろ過または電気集塵により分離させることができる。次に、気体状流出物の温度は約400℃よりも低く調節してC₆₀を堆積または凝縮することができる。この工程を達成するのに必要な正確な温度は、フラーレン飽和レベルと気体状流出物の圧力の関数であり、上記温度とは実質的に異なってよい。

【0092】

分離法の多様な特徴の調節は、精製混合フラーレン成分および／または個々のフラーレン種の精製成分をもたらす。分離は、バッチ、半連続、または連続で生成法とインラインで気体状流出物への操作によって行われる。分離システムは、気体／固体変換および／またはフラーレンと凝縮性気体状不純物の凝縮および形成気体状流出流でのすすエアロゾル動力学を調節することにより機能し、フラーレンの固体すす粒子中への埋め込みを望む程度まで妨げ、フラーレンの優先的な採取を可能とする。本発明の一つ以上の実施態様は、形成流出物からの混合フラーレンおよび／または個々のフラーレンの実質的に埋め込まれていない（すなわち遊離の）成分としての採集を提供する。したがって、集められた凝縮物からフラーレンを回収、精製するために、音波処理等の高エネルギー分離法は必要ではない。本方法は、生成法に存在する固体粒子に不可逆的に埋め込まれたフラーレンの成分を20
所望の程度まで減少させることにより所与の条件からさらなるフラーレンを回収する利点を提供する。

【0093】

本発明の採取分離装置の生成法への緊密な結合が望ましい。この結合が不十分に行われると、得られる分離は能率悪く低減化されるために、集められたフラーレンを最大化する認知できる量の気体状フラーレンを提供する生成法で操作し、集められたフラーレンの量を最大化するための最適採取点でフラーレンを集め、フラーレン損失を避けるか、最小化するためのフラーレン消費経路を調節することが望ましい。また、すす分離後に気相中に残る残留固体粒子は、フラーレンを凝縮する成核部位として作用し、フラーレンを固体すす粒子から除去するための高エネルギー技術等のさらなるプロセスを必要とする。しかし、低いレベルのすすまたは他のエアロゾル粒子は成核部位として作用し、フラーレン凝縮法を向上するために必要とされるだろう。他の方法として音波（例えば、超音波）、イオン性（例えば、低いイオン化ポテンシャル種の添加による半イオン化）、または放射活性（例えば、両極性イオン中和）が挙げられる。

【0094】

本発明の多様な実施態様を下記の実施例に詳細に示すが、説明の目的のみに示すものであって本発明の範囲を限定するものではない。

実施例 1 すすとPAHからのフラーレンの分離と採取を記載する。

【0095】

フラーレン形成、分離および採取を図2に記載のシステムを用いて達成する。ジェットバーナーを10" IDアルミナ絶縁パイプ部に収容する。ベンゼンの流速は10SLPM 50

～25SLPMの範囲にあり、phiは2.2～3.0の範囲にあり、圧力は10～200トールの範囲にあった。ジェットバーナーは燃焼の高流速を提供し、大量の熱を供給してすす後分離領域中の温度を保持し、フラットフレイムシステムに比べてフラーレンの高い生産速度を可能とした。燃焼室は導管パイプ部(6"ID、6'長さ)を経て、約200ft²の表面積を有する10.5"、12"長さコーディエライト、10μm粒状フィルター(コーニング社のCelcorブランド)(以下、「すすフィルター」と称する)を有する分離器と連結させた。すすフィルターはディーゼル放出において粒状物の除去のために-1200℃までの使用のために設計した(一般的にディーゼル粒状フィルター、DPFと称する)。すすフィルターに入る熱い気体(300℃～1000℃)はすす、フラーレンおよび他の凝縮性気体と上記の条件で非凝縮性の気体を含有した。すすは一般的には1～4時間続く時間中連続してろ過した。

10

【0096】

所望の凝縮性生成物がすすフィルターを通るようにすすフィルターの気体流出物の温度を監視し、保持した。本実施例において、すべてのフラーレン種がすすフィルターを通して温度は500℃以上、かつ通常700℃以下に保った。すすフィルターは導入気体に存在するすすの約95%を除去し、さらに高い除去効率が、もう一つのろ過段階の付加またはすすフィルターの平均細孔度の低減、またはすすフィルター後の別の一つ以上の分離器の付加により容易に達成される。

【0097】

すすフィルターから出る流出ガスの温度は500℃～700℃にある。次に、気体は2"銅パイプ部(長さ約10フィート)に入った。気体温度は、気体がフラーレン採取フィルターに入るときまでに100℃～300℃まで低下した。10μmの平均細孔度を有する三枚のステンレスメッシュフィルター(ダイナメッシュ、Pall社)をフラーレン採取フィルターとして用いた。採取されたフラーレンの純度はすすに対しては60%～90%の範囲にあり、PAHに対しては約99%純粋であった。PAHの低い量は、気体中に存在する他の種との化学的および物理的相互作用によりPAHレベルを低下させた、燃焼室とすすフィルターとの間の第一導管に設けられた滞留時間(100～500ms)と温度(500℃～1700℃、好ましくは900℃～1500℃)に帰することができた。

20

【0098】

(重力分析とHPLCによる)検出可能な量のフラーレンまたは他の固体粒子はフラーレン採取フィルターを通過せず、実質的にフラーレンである採取粒子が平均粒度を10μm上回ることを示した。二つのフィルターを接続するパイプの最初または末端での気体のサンプリングによる測定で、すすフィルターとフラーレン採取フィルターとの間のパイプ壁までフラーレンの顕著な損失は起こらなかった。フラーレン採取フィルターで採取されたフラーレンは粉末状であり、金属フィルターから容易に集めることができ、取り扱いの際にすすよりも微粉末を形成しにくかった。集められたフラーレン粉末は迅速な溶解性を示し、溶媒残留物は持たず、両性質ともに多くの使用で望ましいものである。

30

【0099】

分離法は、ろ過されたすすがすすで飽和されるまで連続操作した。ろ過されたすすの完全な負荷はすすフィルターの圧力低下により決定した。すすフィルターが満ちている場合、熱的再生により再活性化した。熱的再生は約50SLPM空気の流速で、100℃～900℃、好ましくは500℃～800℃の温度での空気速度で達成された。再生サイクルは、温度、空気の流速およびすすフィルターの負荷に基づいて15分～1時間続けた。再生中、N₂は約25℃～100℃の範囲でフラーレン採取フィルターの温度を保つようにすすフィルターの流出物に加えたので、集められたフラーレンは再生サイクルの気体流出物中に存在するO₂等の種により酸化されなかった。これは再生中のフラーレン採取領域をバイパスすることによっても達成することができた。

40

【0100】

このプロセスは、非フラーレン不純物を実質的に含まないフラーレンについて5～20グラムのフラーレン生産速度となった。溶媒抽出または他のポストプロセス法は非フラー

50

レン不純物を現在の許容レベルまで下げるために必要としなかった。フラーレン生成法に対して副産物として作られた大量のすすの採取の必要性をなくすことでも、取り扱いおよびこの材料の処理に関連する費用を大きく減少させる。

【0101】

表1はすすフィルターの前直前の位置（図2の標識したサンプリング位置270）から集められた全フラーレン（g/時間）の収量を示す。知られている量の燃焼気体を集め、フラーレンを全ての凝縮性物質から、音波処理、ろ過、それに続くHPLC分析により抽出した。実施例1の方法の全フラーレンは、気体流速と採取時間が監視される条件下でフラーレン採取フィルターに集められたフラーレンの重量（HPLCで分析）を用いて計算した。試料位置270でのフラーレン収量（慣用の燃焼製造法からの代表的収量）を、フラーレンフィルターで集められた凝縮フラーレンのフラーレン収量と比較した。500℃～700℃の範囲の温度でのすすのろ過はさらに高い量のフラーレンの採取をもたらすことがわかる。実施例1で調製された試料についてフラーレン収量は約2倍である。

10

【0102】

表1

採取法

20

生産（g/時間）

すすろ過前

3. 3

すすろ過後

30

6. 4

実施例2 実施例1と同じシステムを、同じ燃料流速で、同じ等価比、圧力、および反応器、連結領域およびすすフィルターの同じ温度で用いた。表2は熱的再生前のフラーレン採取フィルターで集められたフラーレンについてすすろ過ありとすすろ過なしのフラーレンの生産速度を示す。

【0103】

40

表2

採取法

生産（g/時間）

すすろ過前

50

3. 3すすろ過後4. 0

次に、システムを周囲温度まで冷却し、フラーレンフィルターを完全に洗浄した。次にシステムをメタン炎で実施例 1 のシステム温度まで予備加熱し、空気をすすフィルターに流すことにより熱的再生を実施した。熱的再生の後、フラーレンフィルター上の物質を集め、実質的な量のフラーレンを含有することがわかった。図 3 は表 2 のフラーレン形成に用いた燃料に関する生産速度の増加を示す。

10

【0104】

表 3

採取法

20

生産 (g / 時間)すすろ過後4. 0再生なし

30

再生あり5. 8

本実施例に示す操作によるフラーレン生産速度の実質的な増加がわかる。

実施例 3 すすと PAH からのフラーレンの分離収集とフラーレンの異なるフラーレン成分への精製を説明する。

【0105】

40

フラーレン形成、分離および採取は図 3 に記載のシステムを用いて達成する。二つのフラーレン採取フィルター 310、320 を用いて異なるフラーレン成分を集めた。第二のフラーレン採取フィルター 320 はフィルター 310 と同一である。第一のフラーレン採取フィルター 310 はさらに高いフラーレン成分、この場合、 C_{60} よりも分子量の高いフラーレンの実質的な部分を集めた。第二のフラーレン採取フィルター 320 は C_{60} および C_{60} よりも分子量の低いフラーレンの実質的な部分を集めた。作られた全フラーレンの二つの成分（一つは C_{70} よりも高く、他は主に C_{60} ）への分離は分離器 230 の気体温度を約 $500^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $600^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ の範囲に調節し、第一のフィルター 310 の気体温度を、この場合パイプ壁中の気体の伝導冷却により調節された方法で約 $400^{\circ}\text{C} \sim 550^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $420^{\circ}\text{C} \sim 470^{\circ}\text{C}$ に低下することにより達成した。第

50

ニフィルター 320 に入る気体の温度は約 25℃～300℃、好ましくは 80℃～150℃に低下させた。これは、C₆₀に対して約 96%の C₇₀以上のフラーレン純度の、フィルター 310 に集められたフラーレン成分をもたらした。フィルター 320 は C₇₀以上のフラーレンに対して約 94%の純度で C₆₀を集めた。両フラーレン成分はすすを実質的に含まない。

実施例 4 実施例 1 に記載の同じ方法を用いた。すすは実施例 1 に記載のように気体からろ過し、本実施例の条件で C₆₀よりも揮発性の低いフラーレンはすすフィルターを実質的に通過させない一方で、C₆₀およびフラーレンおよび C₆₀よりも揮発性の高い凝縮性気体はすすフィルターを通過するようにすすフィルターの温度を調節した。C₇₀およびそれよりも低い揮発性フラーレン (C₇₆、C₇₈、C₈₄、…) に対して約 95%の C₆₀の純度が得られた。すすフィルターの出口の流出ガスの温度は約 400℃～約 450℃であった。

実施例 5 実施例 1 に記載と同じ方法を用いたが、すすフィルターをフラーレンフィルターに接続するパイプに約 1' の半径の 360° の曲げを付加した。装置を図 5 に模式的に示す。66%のフラーレンが曲げに集められ、粒子ストローク数とガス流の条件および導管と曲げの物理条件に基づいて、約 10 μm 以上の大きさの粒子の存在を確認した。本実施例はフラーレン採取のサイクロン分離の有効性を示すものである。複数のフラーレン分離物が所望であれば、異なるフラーレン成分のために複数のサイクロンを用いることができよう。

実施例 6 実施例 1 または 2 に記載の同じ方法を用いたが、フラーレン生成法の代わりに、国際公開出願第 03/021018 に記載のように、オフセット向流噴流からなるジェット攪拌リアクター構造物を用いた。

実施例 7 実施例 1 と同じ方法を用いるが、すすフィルターは 50 μm の平均有効細孔度を有するフィルターに代える。これはすすフィルターに入る気体に存在するある程度のパーセントのすすをフィルターに通らせて、濃縮効果をもたらすことにより、フラーレン/すす比率を高める。この生成物は、あるパーセントのフラーレンを有するカーボンブラック製品が向上した性能をもたらす場合に望ましいであろう。サイクロン分離等の他の分離法もフラーレン/すす生成物を濃縮するために用いることができよう。

実施例 8 実施例 1 に記載の同じ方法を用いるが、すすフィルターは約 300℃～約 1200℃の範囲の温度ですすを分離する電気集塵器に置き換える。すすは連続して集める。

実施例 9 実施例 8 に記載の同じ方法を用いるが、電気集塵を約 900℃～約 2000℃の範囲の温度で行い、導入気体からすすを実質的に除去する。フラーレン形成が約 900℃～約 2000℃の温度範囲で促進されるように、静電分離中および静電分離の下流に領域が設けられる。

実施例 10 この実施例はフラーレンの形成、分離および採取中のすすフィルターの連続的再生を示す。

【0106】

実施例 1 と同じシステムを、1/2 の燃料流速、類似の等価比率、圧力、およびリアクター、結合領域およびすすフィルターの類似の温度で用いた。この実施例で、再生空気は実施例 2 記載の非連続再生のために用いた流速と類似の流速ですすフィルターのちょうど上流に導入されるので、すすの酸化とすすフィルターの再生が起こる一方で、フラーレンは作られながらすすフィルターを通過する。表 4 は非連続再生および連続再生での生産速度を示す。連続再生を達成する空気の添加はすすフィルターを通過したフラーレンの顕著な損失をもたらさないことがわかる。

【0107】

表 4

採取法

10

20

30

40

生産 (g / 時間)

すすろ過後

2. 9

連続再生なし

10

すすろ過後

2. 5

連続再生あり

20

本発明の教示を取り込む多様な実施態様を示され、詳細に説明してきたが、当業者は、これらの教示を取り込む、ここに示された数値や範囲とは異なる実施態様を含めた他の多様な実施態様を容易に考案できよう。ここでの図面や説明は例示装置や方法を示すだけであることを理解されたい。よって、本発明はここに記載の構造物や方法のみに限定されない。上記の製法は特定の順序に限定されない。多様な実施態様の特徴は互いに組み合わせでよい。また、本発明の記述された目的と一致する上記で示さなかった他の製法も含まれる。特に、複数のすすフィルター、例えば2、3または4以上のすすフィルターを用いて、一般的な条件から減少させたガス流中のすす量のフラーレン形成を可能とし、促進し、すすによるフラーレンの消費を減少させる。複数のフラーレン採取フィルター、例えば2、3または4以上のフィルターの使用も意図される。

30

【図面の簡単な説明】

【0108】

【図1】図1は、本発明の一つ以上の実施態様による分離精製法を一般的に示す流れ図である。

【図2】図2は、本発明の一つ以上の実施態様による気体／固体分離精製システムに連結させたフラーレン生産システムの模式図である。

【図3】図3は、本発明の一つ以上の実施態様による異なる揮発性または分子量の二つ以上のフラーレン成分を得るための気体／固体分離精製システムに連結させたフラーレン生産システムの模式図である。

40

【図4】図4は、本発明の一つ以上の実施態様による気体／固体分離精製システムに連結させたフラーレン生産システムの模式図である。

【図5】図5は、本発明の一つ以上の実施態様によるサイクロンタイプの環状分離器を含むフラーレン生産、分離および採取システムの模式図である。

【図6】図6は、本発明の一つ以上の実施態様によるもう一つの分離精製法を一般的に示す流れ図である。

【図7】図7は、本発明の一つ以上の実施態様によるフラーレン分離精製システムにおいて二つ以上の気体／固体分離器に連結させたフラーレン生産システムの模式図である。

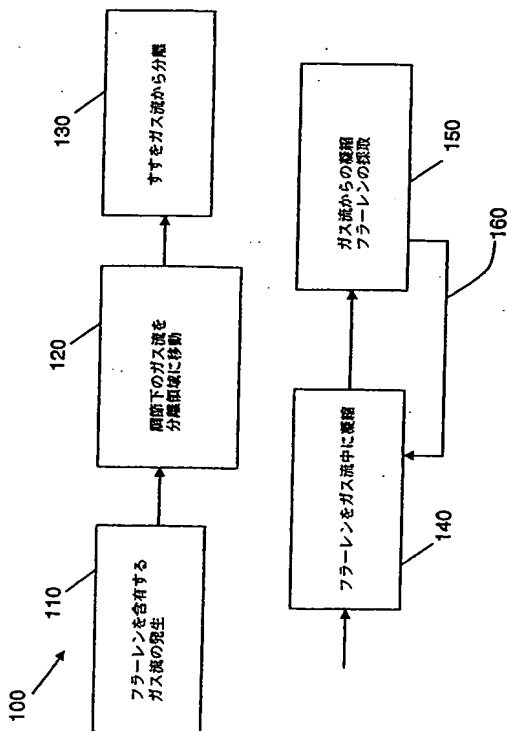
【図8】図8は、連続操作が可能な本発明の一つ以上の実施態様による気体／固体分離精製システムに連結させたフラーレン生産システムの模式図である。

50

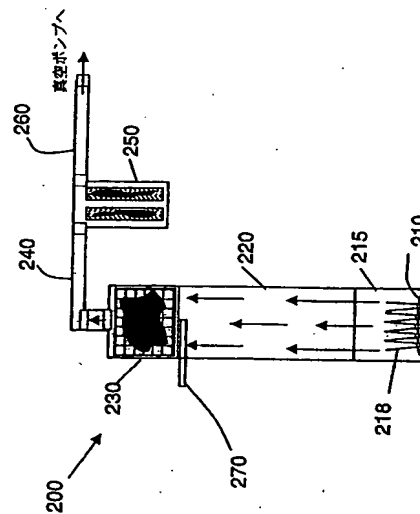
【図 9】 図 9 は、本発明の一つ以上の実施態様による気体／固体分離システムに連結させたフラーレン生産システムの模式図である。

【図 10】 図 10 は、 $\phi = 2.4$ 火炎（40 トール、 $C_6H_6/O_2/Ar$ （10%））に関する C_{60} と C_{70} の濃度分布のプロットであり、ここで左の y 軸は C_{60} のモル分率であり、右の y 軸は C_{70} のモル分率であり、x 軸はバーナー上の距離である。

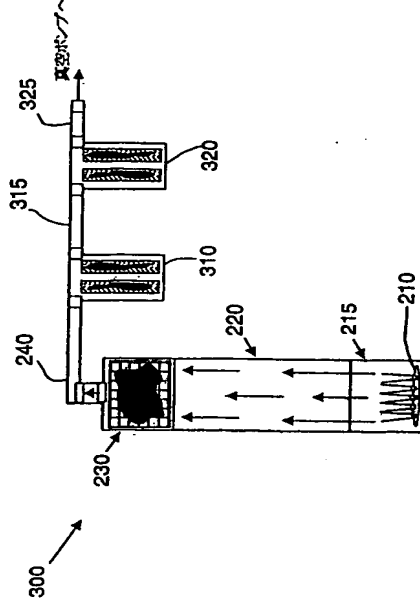
【図 1】



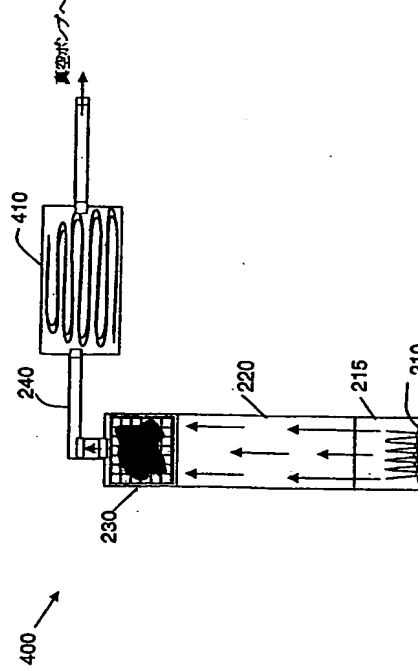
【図 2】



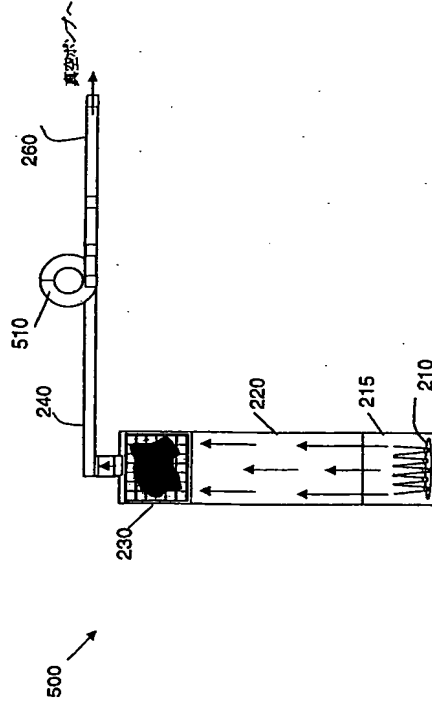
【図 3】



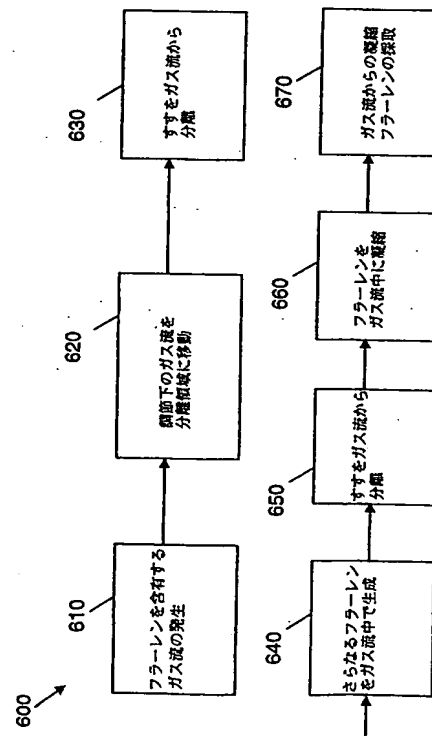
【図 4】



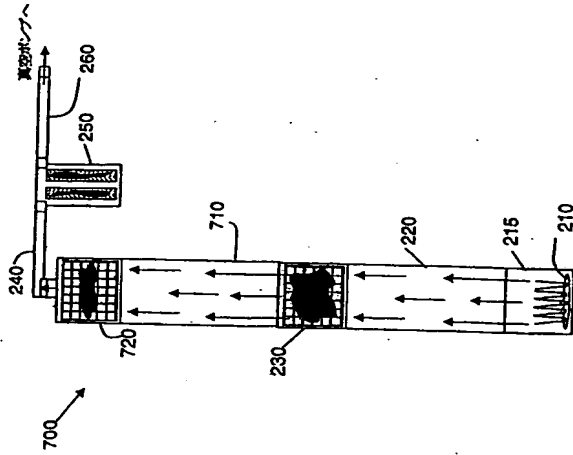
【図 5】



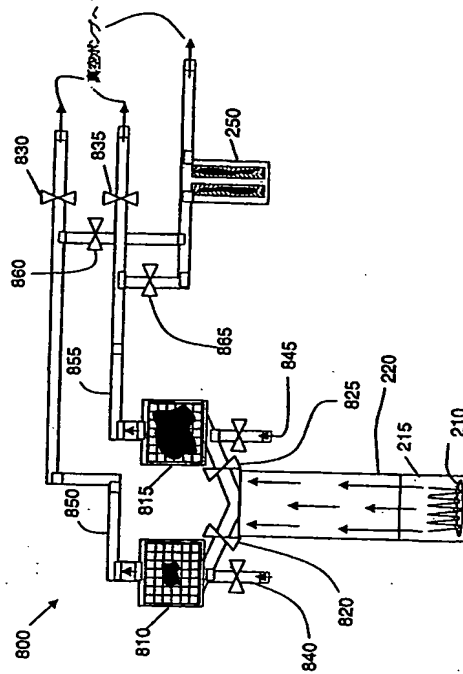
【図 6】



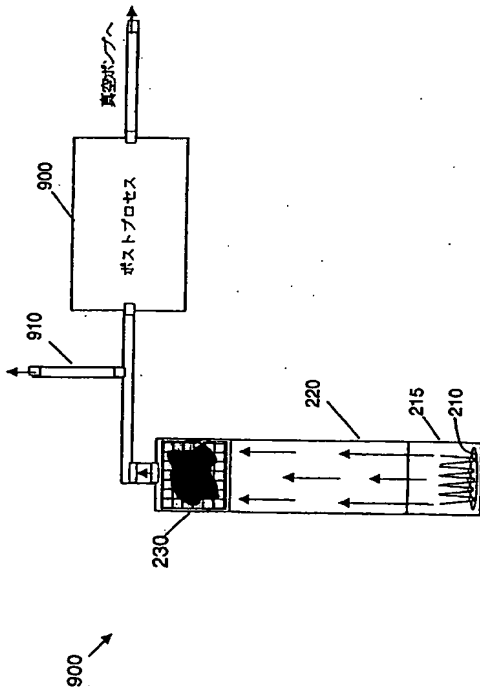
【図 7】



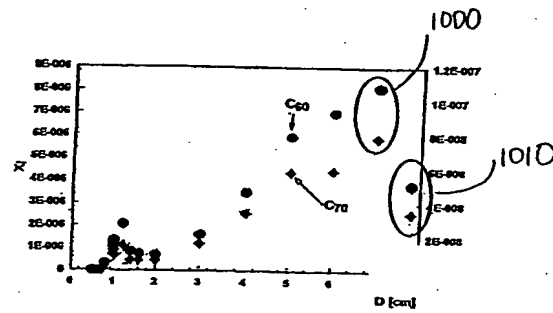
【図 8】



【図 9】



【図 10】



Richter et al., *Combustion and Flame* 119, 1-22, 1992 からのグラフ

フロントページの続き

(81) 指定国 AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 クロンホム, デービッド

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 02118, ボストン, ユニオン パーク 51 番地

(72) 発明者 ハワード, ジャック, ビー.

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01890, ウインチェスター, セントラル ストリート 24 番地

F ターム (参考) 4D019 AA01 BA05 BB12 BD01 CB04 CB09

4G146 AA08 AD40 BA12 BC02 BC32A BC32B BC33A BC33B BC34A CA03

CA06 CA08 DA03 DA16 DA17 DA50